

---

# **Photoionisation und doppelt angeregte Zustände in Wasserstoff- und Deuterium- Molekülen**

**Tilo Havermeier**

Diplomarbeit

Institut für Kernphysik  
Johann-Wolfgang-Goethe-Universität  
Frankfurt am Main

und

Chemical Sciences Division  
Lawrence Berkeley National Laboratory  
Berkeley, USA

30. Juni 2006

---

Ich versichere hiermit, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig verfasst, keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel verwendet und sämtliche Stellen, die benutzten Werken im Wortlaut oder dem Sinne nach entnommen sind, mit Quellen- bzw. Herkunftsangaben kenntlich gemacht habe.

Frankfurt am Main, den 30. Juni 2006

**Meinen Eltern**



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Geschichte . . . . .	1
1.2	Schwerpunkte dieser Arbeit . . . . .	3
1.3	Vorangegangene Experimente . . . . .	3
<b>2</b>	<b>Physikalische Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1	Moleküle . . . . .	5
2.2	Photoionisation . . . . .	7
2.3	Zustände im Wasserstoff-Molekül . . . . .	8
2.4	Autoionisation . . . . .	9
2.5	Doppelt angeregte Zustände . . . . .	10
<b>3</b>	<b>Experimenteller Aufbau</b>	<b>15</b>
3.1	Das COLTRIMS System . . . . .	15
3.1.1	Vakuumkammer . . . . .	16
3.1.2	Spektrometer . . . . .	17
3.1.3	Multichannelplate . . . . .	18
3.1.4	Delayline-Anode . . . . .	19
3.1.5	Überschallgasjet . . . . .	19
3.1.6	Ausleseelektronik . . . . .	20
3.2	Die Beamline der ALS . . . . .	22
3.3	Planung des Spektrometers . . . . .	23
3.4	Kalibrierung . . . . .	26
3.5	Durchführung des Experiments . . . . .	28
3.6	Auswertung der Messdaten . . . . .	29

---

<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Interpretation</b>	<b>35</b>
4.1	Endzustände . . . . .	35
4.2	KER-Spektrum . . . . .	37
4.3	Doppelt Angeregte Zustände . . . . .	41
4.4	Unterschiede der beiden Isotope . . . . .	44
4.5	Doppel-Ionisation . . . . .	47
4.6	Vergleich der Daten mit vorangegangenen Experimenten . . . .	48
4.7	Fehlerabschätzung . . . . .	52
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>55</b>
<b>A</b>	<b>Weitere Spektren</b>	<b>57</b>
<b>B</b>	<b>Potentialkurven</b>	<b>69</b>
<b>C</b>	<b>Einheiten und Konstanten</b>	<b>71</b>
C.1	Energien des Wasserstoff-Moleküls . . . . .	71
C.2	Physikalische Konstanten . . . . .	72
C.3	Umrechnung atomarer Einheiten . . . . .	73
C.4	Massen atomarer Teilchen . . . . .	74
	<b>Literatur</b>	<b>75</b>

# 1. Einleitung

## 1.1 Geschichte

Das Atom wurde ca. 400 v. Chr. von den griechischen Philosophen Demokrit und Leukipp erstmals beschrieben. Nach diesem ersten Modell sollte die Welt aus kleinsten, unteilbaren<sup>1</sup> Teilchen aufgebaut sein, die bereits gleiche Eigenschaften wie die aus ihnen bestehende Materie aufweisen [Quan]. Nach dieser ersten wissenschaftlichen Theorie sollten glatte Gegenstände aus runden Atomen, rauhe aus eher eckigen Atomen aufgebaut sein. Wie heute bekannt ist, sind Atome nicht die kleinsten unteilbaren Teilchen, vielmehr gibt es eine ganze Reihe verschiedenster Elementarteilchen. Dennoch sind es die Eigenschaften der Atome, die maßgeblich die Alltagswelt des Menschen bestimmen. Allerdings dauerte es über zwei Jahrtausende, bis diese recht einfache Vorstellung von der Materie durch immer komplexere, aber präzisere Modelle abgelöst wurde. Erst Anfang des 20. Jahrhunderts gelang es, ein Bild vom Aufbau des Atoms zu erlangen, das sich mit experimentellen Beobachtungen deckte. Eine umfassendere Beschreibung, zumindest des Wasserstoffatoms, gelang jedoch erst mit Hilfe der Quantenmechanik. Es stellte sich allerdings schon sehr bald heraus, dass der Transfer dieser Theorie vom einfachsten Atom zu einem der etwa 115 restlichen gegenwärtig bekannten Atome mit einem erheblichen Aufwand verbunden, bzw. bis heute noch nicht vollständig gelungen ist. Ursache für diese Komplikation sind zusätzliche Wechselwirkungen, die in einem Vielkörper-System im Gegensatz zum Zwei-Körper-Problem (Proton und Elektron im Wasserstoffatom) auftreten. Ebenso ist daher die vollständige und näherungsfreie quantenmechanische

---

<sup>1</sup>griechisch: atomos = unteilbar

Beschreibung selbst einfachster Moleküle noch ein offenes Forschungsfeld. Experimente am  $H_2$  helfen dabei, Prozesse und Mechanismen in Molekülen zu verstehen, um diese dann auf komplexer aufgebaute Systeme zu übertragen. Ein wichtiges Werkzeug ist es hier, verschiedenste Aspekte, die bei der Ionisation des Moleküls auftreten, zu betrachten um einzelne Theorien zu den auftretenden Wechselwirkungen zu bestätigen oder zu widerlegen. Die Ionisation von Wasserstoffmolekülen wurde daher seit Ende der 60er Jahre genauer untersucht. [Kie67]. Ein konkretes Anwendungsgebiet der hier behandelten Ionisationsprozesse existiert in der Astrophysik. Denn beispielsweise treten in interstellaren Wolken und Nebeln natürlicherweise Energien und Drücke auf, wie sie im Experiment nur mit einigem Aufwand erzeugt werden können. Experimentell gewonnene Aussagen, z.B. über Besetzungswahrscheinlichkeiten von verschiedenen Zuständen, können direkt in Modelle von kosmischen Objekten eingearbeitet werden.

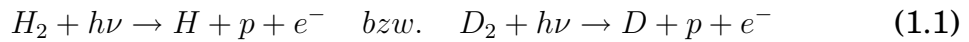


**Abbildung 1.1:** Krebsnebel [Chandra], durch starke Magnetfelder und hochenergetische Elektronen eines Pulsars im Zentrum entsteht Synchrotron-Strahlung, die mit Materie in den äußeren Bereichen wechselwirkt. Die dabei vorhandenen Bedingungen können (zumindest teilweise) im Labor nachgestellt werden, um somit ein Verständnis der ablaufenden Prozesse zu erlangen.

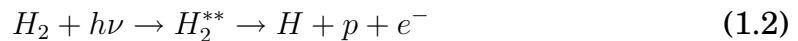


## 1.2 Schwerpunkte dieser Arbeit

Das hier behandelte Experiment wurde an der Advanced Light Source (ALS) des Lawrence Berkeley National Laboratory (LBNL) durchgeführt. Dabei wurde Synchrotron-Strahlung auf ein Gastarget aus  $H_2$  und  $D_2$  gerichtet, um verschiedene Ionisationsprozesse im Gas zu untersuchen. Insbesondere widmet sich diese Arbeit den dissoziierenden Kanälen, d.h. das Molekül zerfällt unter Einwirkung eines einzelnen Photons in ein neutrales Atom sowie ein Proton und ein Elektron. Die Reaktionsgleichung sieht also folgendermaßen aus:



Gemessen wurde mit einem COLTRIMS System, das in Kapitel 3.1 ausführlicher beschrieben wird. Dieses ermöglicht eine Impuls-Messung aller geladenen Reaktionsprodukte unabhängig von ihrem Emissionswinkel. Die Messung wurde mit einem gepulsten Photonenstrahl bei verschiedenen Photonenenergien durchgeführt. Dabei wurde die Energie in 0,1 eV Schritten von 29 - 60 eV durchgefahen. Dadurch können alle populierten Zustände in diesem Bereich betrachtet werden. Es ist aber auch möglich, Intensitäts-Veränderungen innerhalb einzelner Zustände mit steigender Photonenenergie zu beobachten. Um auch mögliche Isotopeneffekte zu sehen, wurden nacheinander Wasserstoff- und Deuterium-Gasjets verwendet. Besonderes Augenmerk der Arbeit gilt der Photoanregung in doppeltangeregte Zustände. Hierbei regt das Photon beide Elektronen in einen doppeltangeregten Zwischenzustand an, der anschließend jedoch in die gleichen Fragmente wie in Gleichung (1.1) zerfällt.



Die Aufklärung der Mechanismen dieser Reaktion sowie möglicher Interferenzen zwischen (1.1) und (1.2) waren die Hauptmotivation dieser Arbeit.

## 1.3 Vorangegangene Experimente

Die ersten Untersuchungen des dissoziierenden Zerfallskanals im  $H_2$  mit Hilfe von Photonen wurden in den 70er Jahren durchgeführt. Zu dieser Zeit waren die Experimente allerdings auf die zur Verfügung stehenden Lichtquellen beschränkt. Gardner und Samson [Gar75] benutzten bereits 1975 Blitzentladungs-Lampen, welche einzelne Resonanzlinien in Helium und Neon erzeugen konnten. Dehmer und Dill [Deh78] haben 1978 auf die gleiche Weise verschiedene Winkelabhängigkeiten in der Energieverteilung der

erzeugten Protonen gemessen. Strathee und Browning beschrieben dann schließlich 1979 erstmalig ihre Messungen durch autoionisierende Prozesse bzw. Doppelanregung im Q1-Band [Str79]. Ende der 80er Jahre konnten schließlich auch erste Experimente mit Synchrotronstrahlung als Quelle für die Photoionisation gestartet werden. Diese ermöglicht nicht nur monochromatisches Licht beliebiger Wellenlänge, sondern bietet darüber hinaus einen weit höheren Photonenfluss und damit höhere Ereignisraten. So konnten Ito et al. die Energieverteilung der Protonen in Koinzidenz mit einem Elektron über einen weiten Bereich der Photonenenergie von 27 bis 40 eV aufnehmen [Ito88]. Die Messmethoden wurden in den folgenden Jahren etwa durch ein kaltes Überschall-Gastarget oder höhere Flussraten weiter verbessert. In [Ito96] wurden dann Messungen im Photonenenergiebereich von 25 bis 45 eV bei festen Emissionswinkeln zur Polarisierung des Lichts beschrieben. Es wurden in der Energieverteilung der Protonen deutliche Hinweise für verschiedene autoionisierende Prozesse gefunden. Außerdem wurden auch Messungen mit  $D_2$  durchgeführt, um Isotopeneffekte aufzuzeigen. Ein ähnliches Experiment, jedoch mit geringerer Auflösung wurde in [Lat96] mit Energien von 29,5 bis 60 eV beschrieben. Theoretische Modelle zu den experimentellen Daten wurden dann kurz darauf von Sánchez and Martin veröffentlicht ([San98], [San99a], [San99b]). 2003 wurden schließlich kinematisch vollständige Experimente bei verschiedenen festen Werten von linear polarisierter Synchrotronstrahlung durchgeführt ([Laf03] und [Fou]). Durch die gleichzeitige Messung des Protons und des Elektrons konnten dadurch Korrelationsdiagramme der Energien beider Teilchen im Endzustand sowie Winkelverteilungen erstellt werden.

## 2. Physikalische Grundlagen

### 2.1 Moleküle

Moleküle sind per Definition ein Verbund aus mindestens zwei Atomen. Dieser Zusammenhalt wird in der Natur durch vier verschiedene Bindungsarten realisiert. Dies sind die kovalente, ionische, metallische und Van-der-Waals Bindung. Wasserstoff ist die einfachste Realisierung eines diatomaren homonuklearen Moleküls, da es lediglich zwei Elektronen besitzt. Hier herrscht die kovalente Bindung vor, die auf einem Überlapp der beiden Wellenfunktionen bzw. einer erhöhten Elektronendichte zwischen den Kernen beruht. Durch dieses Minimum im elektrostatischem Potential wird also der Zusammenhalt des Moleküls hergestellt. Wie beim Atom werden Zustände in Molekülen durch Lösungen der entsprechenden Schrödinger Gleichung beschrieben. Dazu wird in der Regel die Born-Oppenheimer-Näherung angewandt. In dieser nimmt man die Atomkerne als statisch an, und beschreibt somit die Bewegung der Elektronen unabhängig von der Dynamik des Kerngerüsts. Die Bewegung der Ionen geht damit lediglich als Parameter, z.B. in Form internuklearer Abstände  $r_{internuc}$  in die Beschreibung ein. Die dazugehörige Wellenfunktion  $\psi_{nuc}$  wird dann auch als Vibrationswellenfunktion bezeichnet.

$$\psi = \psi_{nuc}(r_{internuc}) \cdot \psi_{el} \quad (2.1)$$

Für das Wasserstoffatom kann die Wellenfunktion und damit die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten des Elektrons  $\psi_{el}$  analytisch errechnet werden. Hieraus resultieren dann verschiedene Orbitale, die je nach Drehimpuls  $l=0,1,2,3\dots$  auch als s,p,d,f... -Orbitale bezeichnet werden. Im Wasserstoffmolekül mit 2 Elektronen müssen dagegen auch die Wechselwirkungen der Elek-

tronen untereinander berücksichtigt werden. D.h. die zu lösende Schrödinger-Gleichung für den elektronischen Anteil der Wellenfunktion für das  $H_2$ -Molekül hat die folgende Form [Haken]:

$$H\psi_{el}(r_1, r_2) = E\psi(r_1, r_2) \quad (2.2)$$

mit dem Hamiltonoperator:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_0}\Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m_0}\Delta_2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{r_{a1}} + \frac{1}{r_{b2}} + \frac{1}{r_{b1}} + \frac{1}{r_{a2}} + \frac{1}{r_{ab}} - \frac{1}{r_{12}} \right) \quad (2.3)$$

wobei  $r_{xy}$  jeweils den Abstand von Elektron 1 bzw. 2 zu Ion a bzw. b angibt. Die Laplace-Operatoren  $\Delta_1$  und  $\Delta_2$  wirken jeweils nur auf die Koordinate des entsprechenden Elektrons.

Dieser Ansatz führt zu zwei Lösungen; eine ungerade Wellenfunktion mit parallelem Spin der beiden Elektronen und eine gerade Wellenfunktion mit unterschiedlichem Spin. Nur letztere besitzt ein Potentialminimum und hat daher bindende Eigenschaften. Der Gesamtdrehimpuls  $L$  ergibt sich im Molekül aus der Summe der einzelnen Bahndrehimpulse der Elektronen  $l_i$ . Für vollständig besetzte Orbitale muss dieser immer verschwinden. Der Drehimpuls selbst ist im Gegensatz zum Atom keine gute Quantenzahl, da im Molekül kein zentralsymmetrisches Coulomb-Potential besteht. Alternativ kann jedoch die Projektion des Drehimpulses auf die Molekülachse  $L_z$  zur Beschreibung des Systems herangezogen werden. Hier gilt dann:

$$L_z = \pm\Lambda\hbar \quad (2.4)$$

Wobei sich die neu eingeführte Quantenzahl  $\Lambda$  aus der Summe der magnetischen Quantenzahlen  $m_l$  der Elektronen ergibt.

$$\Lambda = \sum |m_l| = \sum \lambda_i \quad (2.5)$$

mit der Größe  $\lambda_i = 0, 1, 2, 3, \dots$ , die für  $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$  steht. Diese Orbitale werden auch mit  $\sigma, \pi, \delta, \phi, \dots$  gekennzeichnet. Analog zum Atom werden dann die verschiedenen Orbitale nach  $\Lambda = 0, 1, 2, \dots$  mit  $\Sigma, \Pi, \Delta, \dots$  benannt. Es sei noch angemerkt, dass speziell bei diesem Experiment  $\Sigma$  und  $\Pi$  Zustände im energetisch gleichem Endzustand durch die eine entsprechende Wahl des Winkels zwischen Molekülachse und Polarisationsvektor unterschieden werden können. Aufgrund der Auswahlregeln der Photoabsorption innerhalb der

Dipolnäherung (Vernachlässigung des Photonenimpulses) können bei einem Anfangszustand mit  $\Sigma$  Symmetrie, wie im Wasserstoff, mittels linear polarisierter Photonen im Endzustand nur  $\Sigma$  Zustände populiert werden, wenn die Molekülachse parallel zur Polarisierung liegt. Entsprechend sind bei einer senkrechten Ausrichtung nur  $\Pi$  Zustände möglich. D.h. durch eine Auswahl der Ereignisse mit senkrechter Ausrichtung der Achse zur Polarisierung ergibt sich die  $\Pi$ -Bedingung und analog bei  $0^\circ$  eine  $\Sigma$ -Bedingung. Der Gesamtspin  $S$  im Molekül ergibt sich aus der vektoriellen Addition der Spins aller Elektronen. Wie beim Drehimpuls betrachtet man auch hier in der Hauptsache wieder die Projektion des Gesamtspins auf die Molekülachse. Dieser Wert  $S_z$  ist folgendermaßen quantisiert:

$$S_z = \Sigma \hbar \quad (2.6)$$

wobei die Quantenzahl  $\Sigma$  Werte von  $S$  bis  $-S$  annehmen kann. Je nach Anzahl der Elektronen im Molekül ist sie ganz- oder halbzahlig. Ein weiterer Parameter, die Multiplizität wird wie folgt definiert:

$$Multiplizitt = (2S + 1) \quad (2.7)$$

Sie ist ein wichtiges Kriterium bei elektrischen Dipolbergngen. Bleibt hier die Multiplizität erhalten, so gilt der Übergang als erlaubt (wahrscheinlich). Prozesse, bei denen sich die Multiplizität ändert werden als verboten bezeichnet (extrem unwahrscheinlich). Im Wasserstoffmolekül mit zwei Elektronen addiert sich der Gesamtspin entweder zu  $S=0$  oder zu  $S=1$ , was nur zwei mögliche Multiplizitäten zulässt (1,3).

## 2.2 Photoionisation

Ein einzelnes Photon ist in der Lage, ein Elektron aus einem Atom oder Molekül auszulösen, wenn die Photonenenergie die Bindungsenergie übersteigt. Bei dieser Absorption des Photons gilt sowohl Energie- als auch Drehimpulserhaltung. D.h. die Photonenenergie geht in kinetische Energie der Atomkerne ( $KER^1$ ) und Elektronenenergie  $E_e$  über.

$$h\nu = E_{pot} + E_{kin} \quad (2.8)$$

mit

$$E_{kin} = E_e + KER \quad (2.9)$$

---

<sup>1</sup>KER: kinetic energy release

Außerdem wird der Drehimpuls  $l$  des Photons vollständig vom System absorbiert.

$$\Delta l = 1 \quad (2.10)$$

## 2.3 Zustände im Wasserstoff-Molekül

Die vielen verschiedenen Zustände des  $H_2$  Moleküls lassen sich am Besten durch das Potentialbild Abb.2.3 beschreiben. Diese Kurven zeigen die gesamte Potentielle Energie aller Teilchen gegen den internuklearen Abstand. Aus diesem Bild ist unmittelbar ersichtlich, dass außer dem Grundzustand auch der  $1s\sigma_g$  Zustand ein Minimum besitzt und somit stabil existieren kann. Darüber hinaus gibt es noch eine ganze Reihe von repulsiven Zuständen ( $2p\sigma_u$ ,  $2p\pi_u$ ,  $2s\sigma_g$ , ...), die in Ermangelung eines Potentialminimums dissoziieren. Außerdem sind in Abb. 2.3 noch zahlreiche farbige Kurven, die doppelt angeregten Zustände des  $H_2$ , eingezeichnet. Auf diese wird in Kapitel 2.5 noch näher eingegangen. Ebenfalls ist zu den Potentialkurven die Franck-Condon-Region eingezeichnet. Dieser Bereich ist ein Maß für die Breite der Verteilung des internuklearen Abstands im Grundzustand. Die Vibrationswellenfunktion kann gut durch das Potential eines harmonischen Oszillators angenähert werden (siehe [Jah]), was in zahlreichen Quantenmechanik-Büchern (z.B. [Nolting]) ausführlich beschrieben ist. Daher soll hier nur kurz das Ergebnis behandelt werden. Die Wellenfunktionen haben die folgende Form:

$$\varphi_n(x) = \left(\frac{m\omega}{\hbar\pi}\right)^{\frac{1}{4}} (n!2^n)^{-\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{x^2}{2}\right) H_n(x) \quad (2.11)$$

mit der Kernmasse  $m$  und den Hermiteschen Polynomen

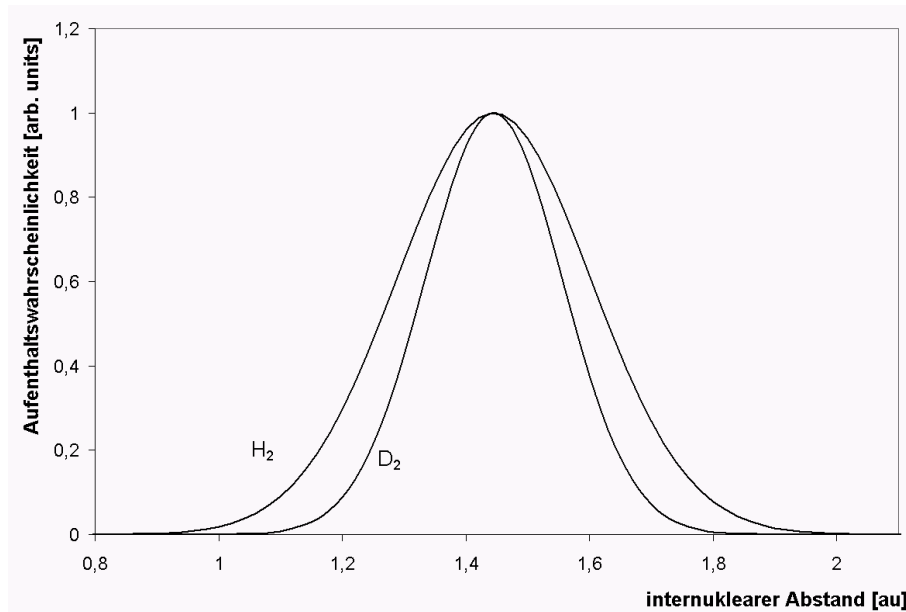
$$H_n(x) = \exp\left(\frac{x^2}{2}\right) \left(x - \frac{d}{dx}\right)^n \exp\left(-\frac{x^2}{2}\right) \quad (2.12)$$

Für den Grundzustand ( $n=0$ ) vereinfacht sich die Vibrationswellenfunktion  $\varphi_n(x)$  schließlich zu:

$$\varphi_0(x) = \left(\frac{m\omega}{\hbar\pi}\right)^{\frac{1}{4}} \exp\left(-\frac{x^2}{2}\right) \quad (2.13)$$

mit der Aufenthaltswahrscheinlichkeit

$$|\varphi_0(x)|^2 = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar\pi}} e^{-x^2} \quad (2.14)$$



**Abbildung 2.1:** Verteilung des internuklearen Abstands (in atomaren Einheiten a.u.) im Grundzustand des  $H_2$  und  $D_2$  Moleküls unter der Näherung eines harmonischen Potentials

Aus dieser Beziehung kann man direkt ersehen, dass aufgrund der unterschiedlichen Kernmasse beim  $D_2$  die Verteilung um einen Faktor  $\sqrt{2}$  schmaler ist als beim  $H_2$ .

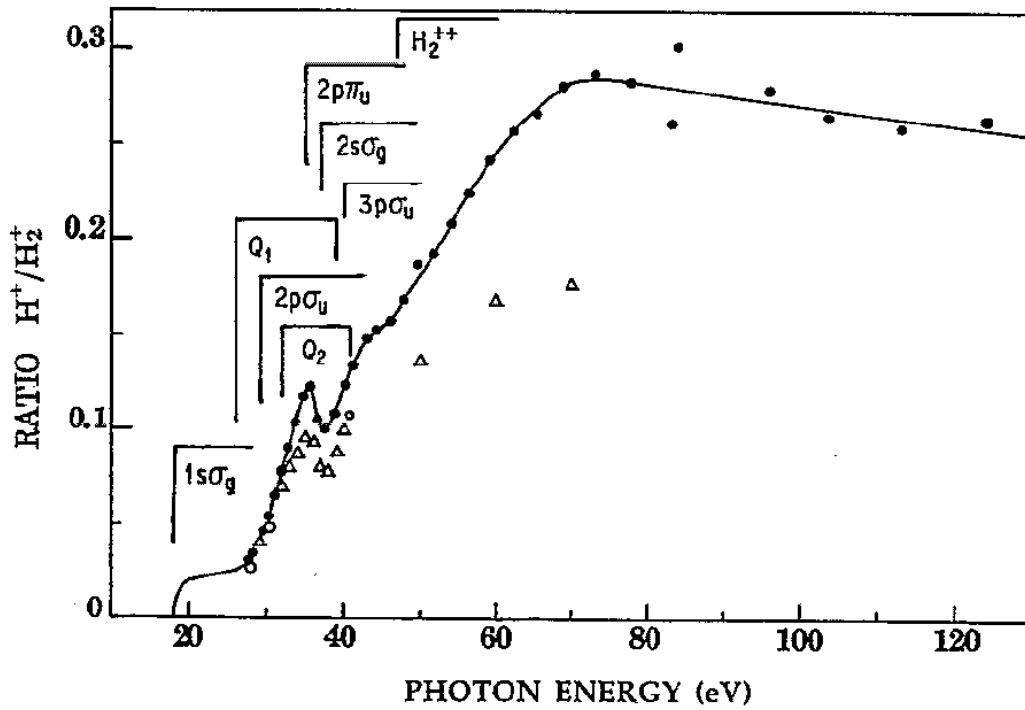
## 2.4 Autoionisation

Ein angeregtes Atom oder Molekül kann entweder durch Aussendung eines Photons oder durch Auger-Zerfall in einen tieferen Zustand übergehen. Bei diesem strahlungslosen Übergang fällt ein Elektron aus einem energetisch höherem Orbital in einen tieferen Zustand und gibt dabei seine Energie an ein weiteres Elektron aus dem Verbund ab. Dieses schwächer gebundene Elektron aus einem anderen Orbital besitzt nun hinreichend viel Energie, um das Atom bzw. Molekül zu verlassen. Diesen Prozess bezeichnet man dann auch als Autoionisation.

Beim Wasserstoff wird mit den hier verwendeten Photonenenergien der  $1s\sigma_g$  Zustand weitaus am meisten populierte. Allerdings kann das Potentialminimum dieses Zustands in etwa 98 % aller Fälle nicht verlassen werden, was zur Folge hat, dass im Endzustand ein Molekülion  $H_2^+$  verbleibt. [Chu93] Das ausgelöste Elektron nimmt bei dieser Reaktion nahezu die gesamte übrige Energie des Systems auf. Da dieser Prozess jedoch schon hinreichend untersucht wurde, wird er im Verlauf dieser Arbeit nicht weiter betrachtet. Ab einer Photonenenergie von etwa 27 eV rückt jedoch schließlich die Potentialkurve des  $2p\sigma_u$  Zustands in den Bereich Franck-Condon Region, was einen sprunghaften

Anstieg der dissoziierenden Reaktionen bewirkt. Durch weitere Erhöhung der Photonenenergie können dann schließlich immer mehr Zustände ( $2p\pi_u$ ,  $2s\sigma_g$ , ...) populiert werden. Alle diese Zustände oberhalb des  $1s\sigma_g$  sind repulsiv, d.h. sofort nachdem das Molekül einen solchen Zustand eingenommen hat, beginnen die Kerne auseinanderzulaufen. Der Kernabstand zum Zeitpunkt der Anregung legt dabei den Startpunkt auf der jeweiligen Potentialkurve fest. Die Potentialdifferenz aus diesem Startpunkt und dem Endzustand geht zu gleichen Teilen in kinetische Energie der Kerne über. Dieser Betrag wird als KER (Kinetic Energy Release) bezeichnet.

$$KER = 2 \cdot E_{Proton} = E_{H_0} + E_{Proton} \quad (2.15)$$

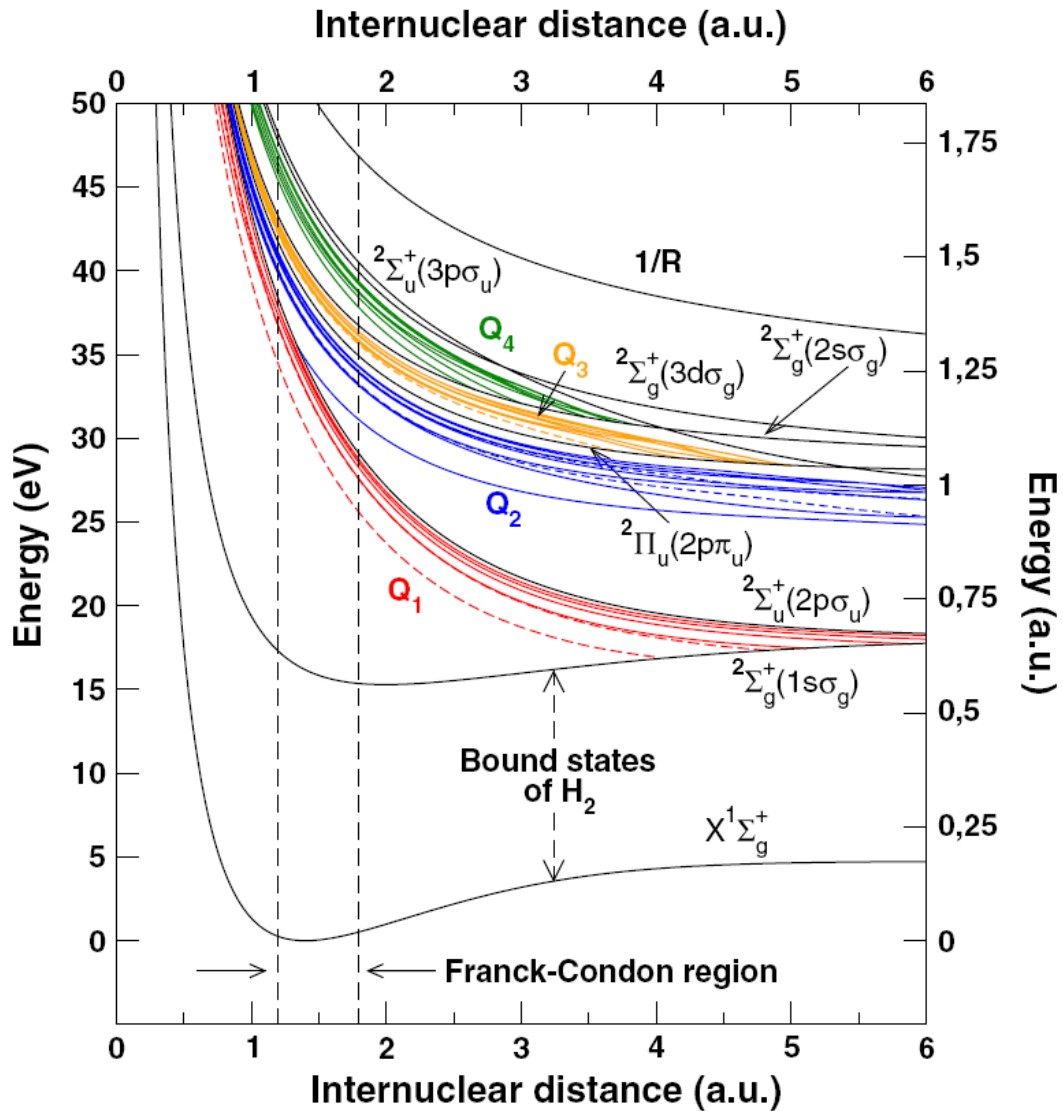


**Abbildung 2.2:** relativer Wirkungsquerschnitt der dissoziierenden Reaktionen im Vergleich zur Produktion von  $H_2^+$  (aus [Chu93]). Besonders bei niedrigen Photonenenergien dominiert die Erzeugung des Molekülions  $H_2^+$ .

## 2.5 Doppelt angeregte Zustände

In bestimmten Energiebereichen ist es möglich, mit einem Photon beide Elektronen des  $H_2$ -Moleküls anzuregen. Diese Zustände sind jedoch äußerst kurzlebig, d.h. nach einigen fs beginnt das Molekül, wie in Kapitel 2.4 beschrieben, mit der Autoionisation. Durch die Aufteilung der Energie in KER und Elektronenenergie kann man jedoch die doppelt angeregten Zustände



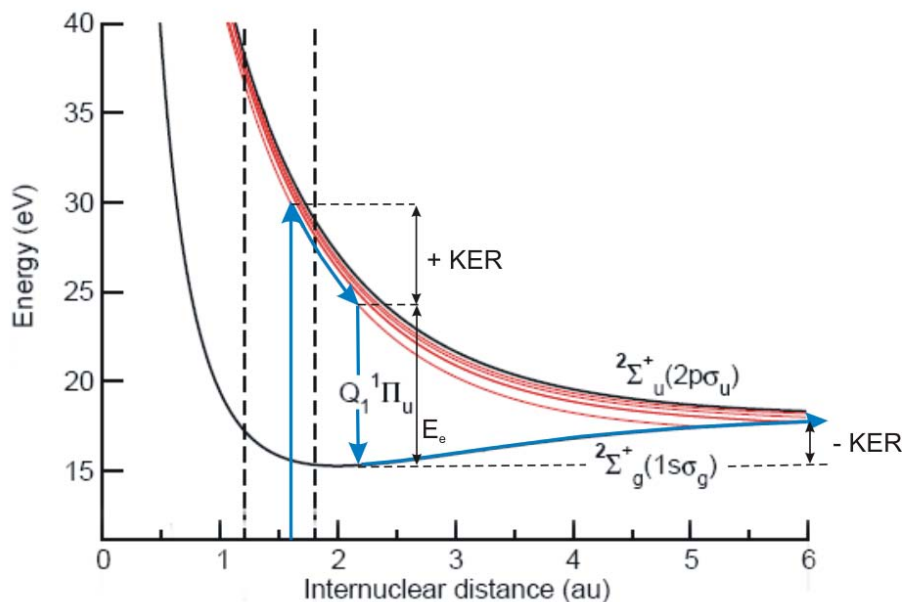


**Abbildung 2.3:** Potentialkurven des  $H_2$  und  $H_2^+$  aus [Aoto04]. Die gestrichelten Linien stehen für eine  $\Sigma$ -, die durchgezogenen für eine  $\Pi$ -Symmetrie. Die Potentialkurven für  $D_2$  sind identisch.

(DES<sup>2</sup>) von der Einfachanregung unterscheiden. Für diese Arbeit sind insbesondere das Q1 und Q2 Band unterhalb des  $2p\sigma_u$  bzw.  $2p\pi_u$  von Interesse (siehe Potentialkurven 2.3). Nach der Anregung aus dem Grundzustand werden diese Kurven für kurze Zeit populiert, um dann auf den  $1s\sigma_g$  bzw.  $2p\sigma_u$  Zustand abzufallen. Im Bereich von Photonenenergien von etwa 27 bis 37 eV kann das Q1-Band angeregt werden. In diesem Fall dissoziiert das Molekül auf einer der Kurven (rot), bis es schließlich auf den eigentlich stabilen  $1s\sigma_g$  Zustand springt. Die Atomkerne haben jedoch durch die Dissoziation ausreichend kinetische Energie erhalten, um das Potentialminimum zu überwinden und vollständig auseinanderzulaufen. Bei diesem Prozess erwartet man also, dass die Photonenenergie zum Großteil in kinetische Energie des aus-

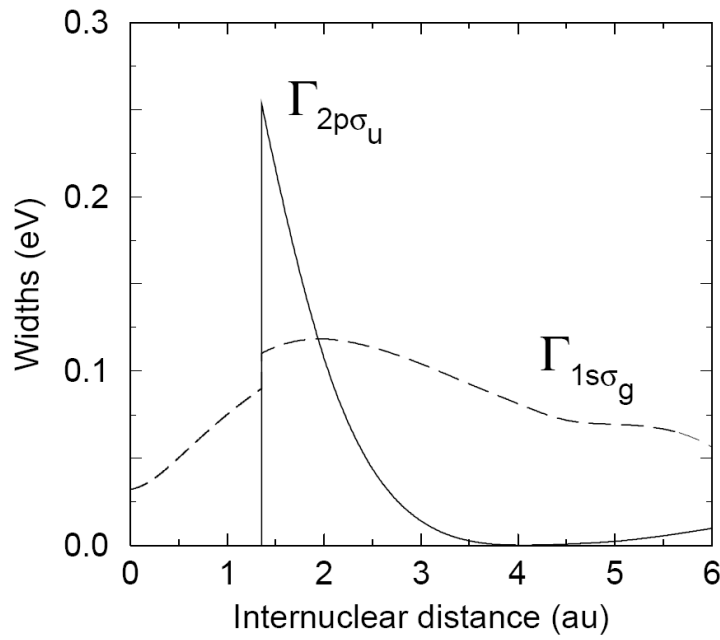
<sup>2</sup>DES: doubly excited states

gestoßenen Elektrons übergeht. Der KER wird somit vergleichsweise gering ausfallen.

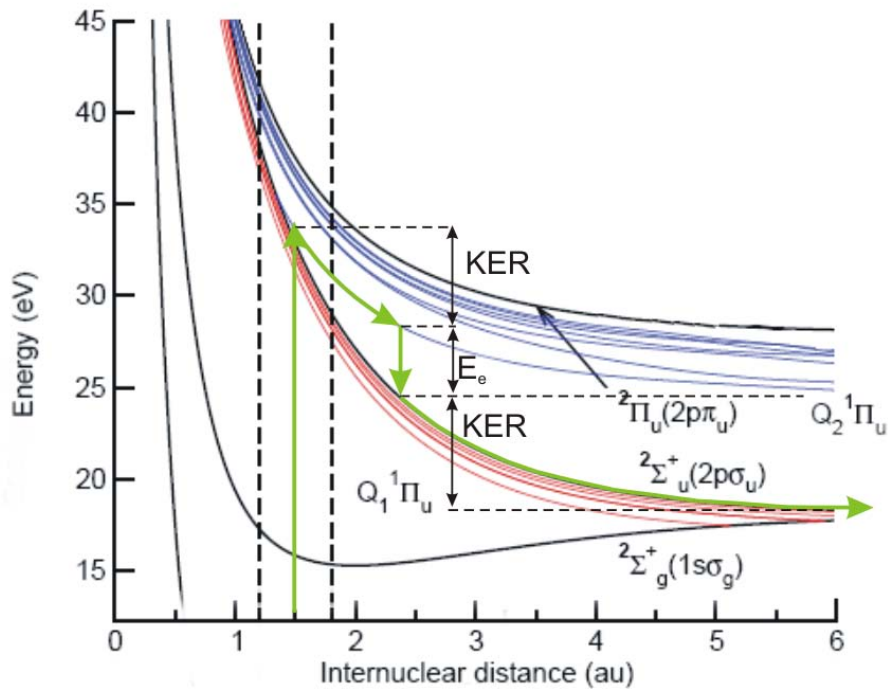


**Abbildung 2.4:** Anregung auf das Q1-Band, die blauen Pfeile beschreiben den Ionisationspfad: Nach der Anregung auf das Q1 Band fällt das Molekül auf die  $1s\sigma_g$  Kurve ab und dissoziiert auf dieser vollständig. Der durch die Dissoziation auf dem Q1-Band gewonnene KER (+KER) wird dabei noch um den Betrag -KER abgeschwächt, um aus dem Potentialminimum laufen zu können.

Bei einer Photonenenergie von etwa 31 bis 41 eV ist schließlich auch eine Besetzung der Potentialkurven des Q2-Bands energetisch möglich. In diesem Fall läuft das doppelt angeregte Molekül einige Zeit auseinander, bis es sich schließlich abregt, indem es auf die  $2p\sigma_u$  Kurve abfällt. Dort dissoziiert es dann schließlich vollständig. Die Lebensdauer des doppelt angeregten Zustands hängt dabei stark vom internuklearem Abstand zum Zeitpunkt der Anregung ab. In Abb. 2.5 ist eine von Sánchez und Martin berechnete Abhängigkeit der partiellen Autoionisationsbreite  $\Gamma$  des  $2p\sigma_u$  Zustands vom internuklearem Abstand dargestellt. Durch den resonanten Anstieg dieser Breite bei einem Abstand von 1,35 a.u. ergibt sich eine maximale Intensität für diesen Zustand bei 34,2 eV Photonenenergie [San99a]. Durch diesen später einsetzenden Ionisationsprozess wird also im Experiment ein etwas geringerer KER erwartet als bei der direkten Besetzung des  $2p\sigma_u$  Zustandes.



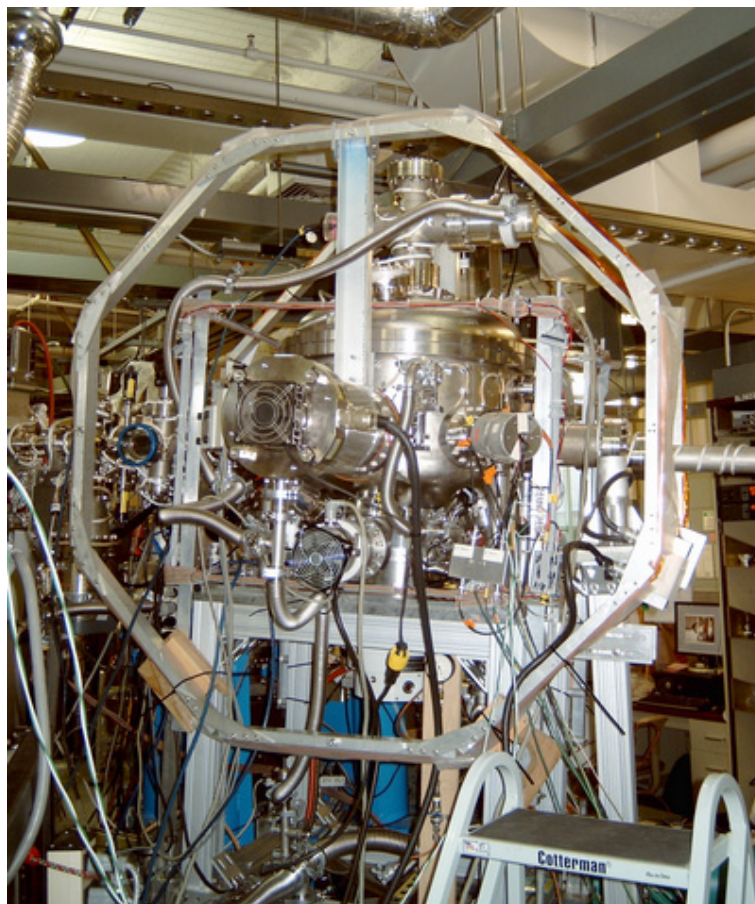
**Abbildung 2.5:** berechnete Abhängigkeit der partiellen Autoionisationsbreite  $\Gamma$  des  $2p\sigma_u$  Zustands vom internuklearem Abstand. Unterhalb einer Grenze des internuklearen Abstands von 1,35 au wird dieser Zustand nicht besetzt, oberhalb dieses Wertes fällt die Breite sehr schnell ab, d.h. die Lebensdauer steigt mit zunehmenden Abstand. (aus [San99a])



**Abbildung 2.6:** Anregung auf das Q2-Band, nach kurzer Zeit des Auseinanderlaufens springt das Molekül vom doppelt angeregten Zustand in den  $2p\sigma_u$  Zustand. Dadurch fällt der KER geringer aus als bei der sofortigen Anregung dieses Zustands.



### 3. Experimenteller Aufbau



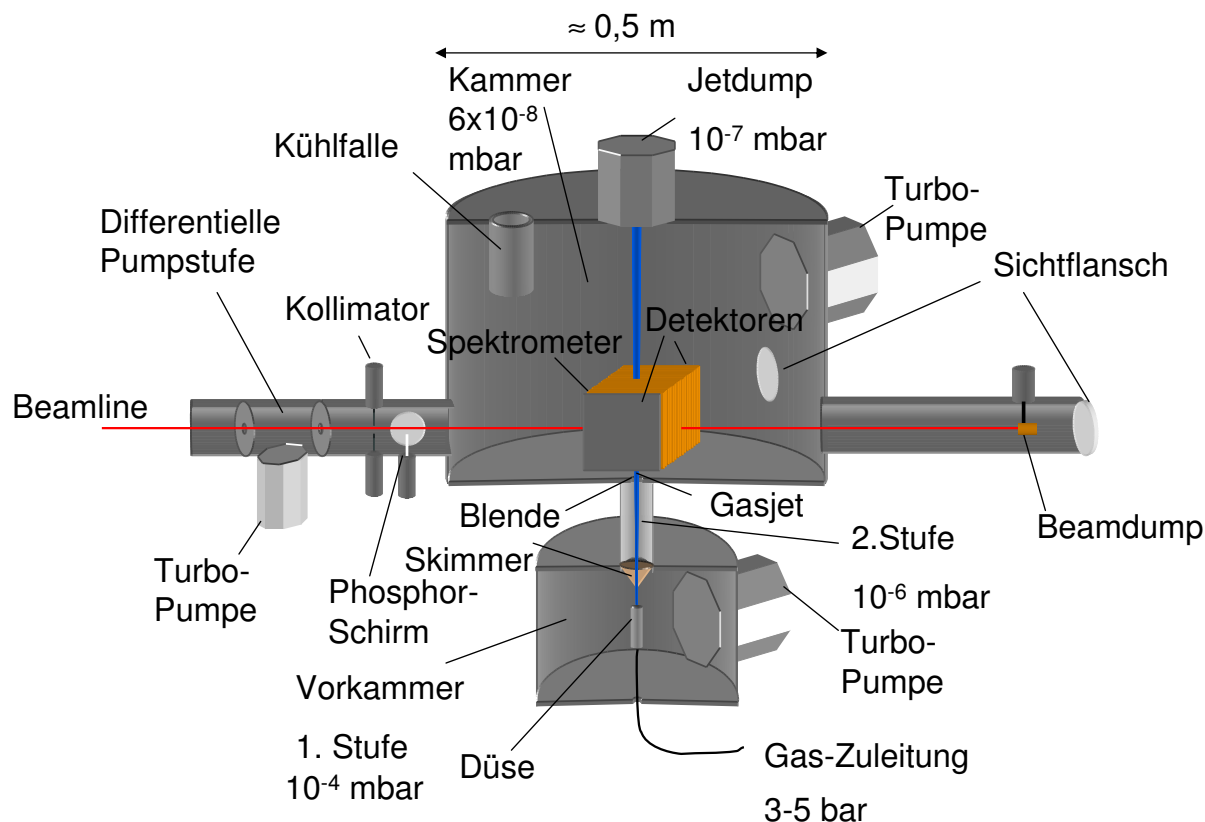
**Abbildung 3.1:** Die Vakuumkammer mit angeschlossenen Helmholtzspulen

#### 3.1 Das COLTRIMS System

COLTRIMS steht für Cold Target Recoil Ion Momentum Spectroscopy. Dieses System ermöglicht es, die Impulse von geladenen Teilchen im Endzustand zu messen. Die zu beobachtende physikalische Reaktion wird dabei

in einem kleinen Interaktions-Volumen ( $\approx 1\text{mm}^3$ ) herbeigeführt, welches die eine Kreuzung von einem Gas- und einem Photonen-Strahl entsteht. Ausgehend von diesem Punkt werden die entstandenen Ionen und Elektronen durch elektrische und magnetische Felder zu den Detektoren geleitet. Ein homogenes elektrisches Feld ( $\approx 26\text{ V/cm}$ ) bewirkt, dass die in der Photoreaktion entstehenden Teilchen je nach Ladung zu gegenüberliegenden Seiten abgesaugt werden. Dort werden sie dann jeweils auf einem Multichannnelplate (MCP) detektiert. Durch ein zusätzliches äußeres Magnetfeld ( $\approx 10\text{ Gauss}$ ) werden die Elektronen außerdem auf eine Gyrationbahn gelenkt, um auch hier sicherzustellen, dass alle Teilchen auf dem Detektor auftreffen. Mit der anschließenden Auswertung am PC werden dann aus der Orts- und Zeit-Information des Detektors die Trajektorien der Teilchen rekonstruiert. Auf diese Weise kann man letztlich mit zwei vergleichsweise kleinen Detektoren die Impulse aller Reaktionsprodukte über den vollen Raumwinkel, d.h. unabhängig von ihrem Emmissionswinkel, erfassen.

### 3.1.1 Vakuumkammer

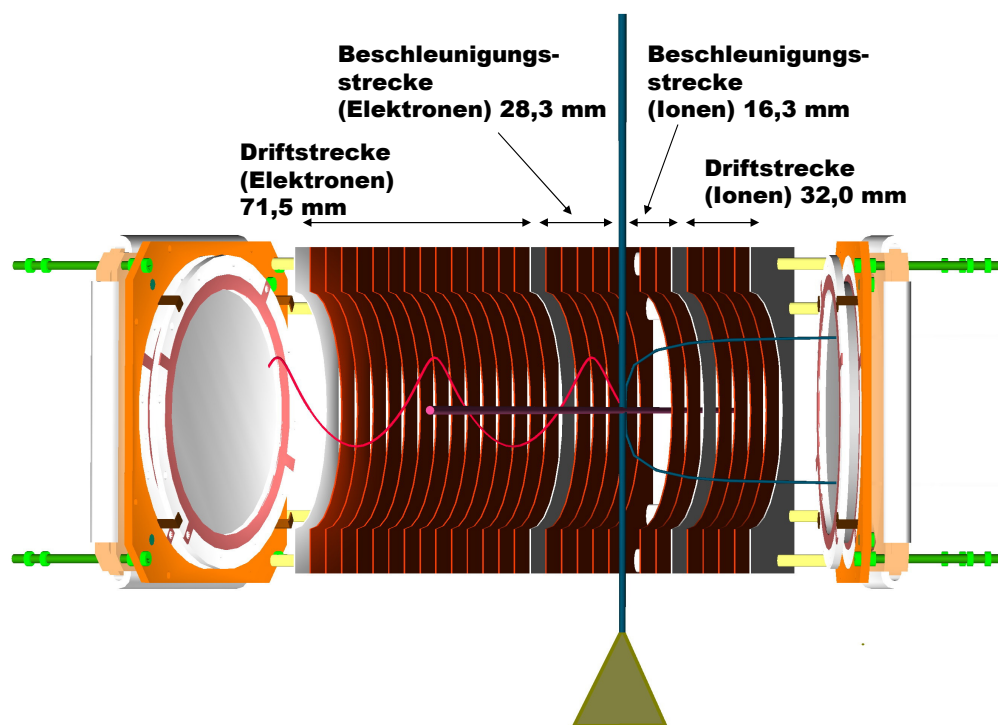


**Abbildung 3.2:** schematische Darstellung der Vakuumkammer und der angeschlossenen Komponenten sowie die in den einzelnen Segmenten vorherrschenden Drücke.

Die Vakuumkammer ist ein zylindrisches Edelstahl-Behältnis mit etwa 50 cm Durchmesser, in dem das eigentliche Experiment stattfindet. In ihr wird

der Photonenstrahl mit dem Gasjet gekreuzt. Durch mehrere angeschlossene Turbomolekularpumpen kann in der Kammer der Druck auf etwa  $6 \cdot 10^{-8}$  mbar herabgesenkt werden. Ein gutes Vakuum ist für das Experiment entscheidend, da das Restgas von der Synchrotronstrahlung ebenfalls ionisiert wird und dadurch Untergrund in den Messdaten erzeugt. Der Druck in der Kammer ist jedoch immer noch höher, als der an der Beamline. Um dennoch eine Verbindung zwischen Kammer und Beamline aufbauen zu können, ohne das Vakuum der Beamline (Größenordnung  $10^{-10}$  mbar) zu verschlechtern, bedarf es einer differentiellen Pumpstufe, d.h. der Photonenstrahl wird durch zwei Blenden geführt zwischen denen sich eine weitere Turbomolekularpumpe befindet. Diese Anordnung begrenzt letztlich den Gasaustausch zwischen Kammer und Beamline auf ein Minimum.

### 3.1.2 Spektrometer



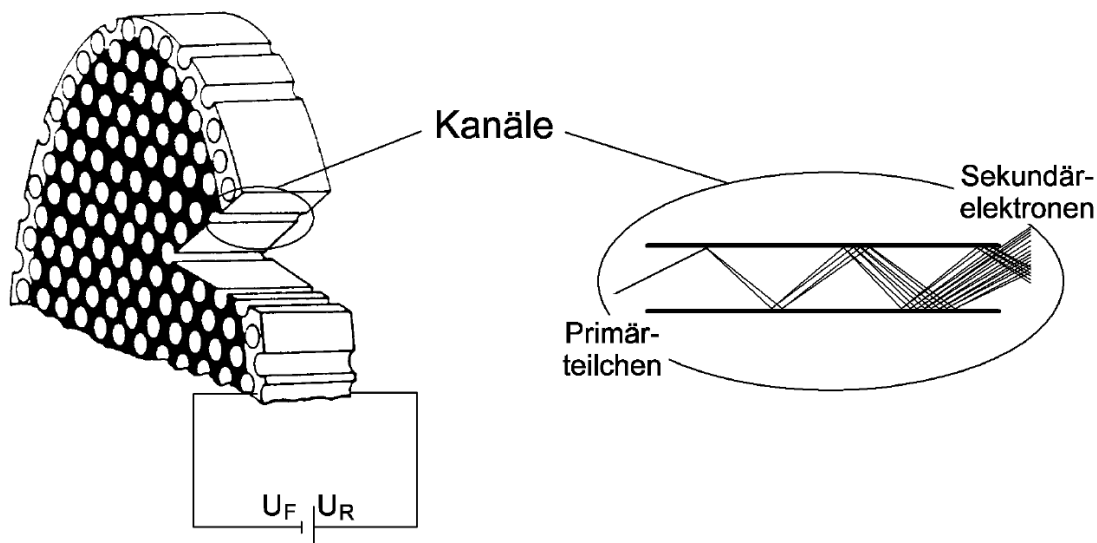
**Abbildung 3.3:** schematische Darstellung des Spektrometers. Der Gasstrahl gelangt von unten durch den Skimmer in die Kammer, wo er mit dem Photonenstrahl gekreuzt wird. Durch E- und B-Feld gelangen die Elektronen auf einer Gyration-Bahn auf den linken Detektor, während die Ionen zur rechten Seite abgesaugt werden.

Um ein homogenes elektrisches Feld zu erzeugen, wird eine Reihe von quadratischen Kupferplatten verwendet, die in Abständen von 5 mm isoliert auf vier Keramikstangen montiert werden. Die Platten haben eine Kantenlänge



von etwa 100 mm sowie ein zentrales Loch mit 80 mm Durchmesser. Man unterscheidet vier verschiedene Regionen: Für Ionen und Elektronen je eine Beschleunigungs- und eine Driftstrecke, wobei die Feldstärke für beide Seiten gleich groß ist, bzw. im Fall der Driftstrecke verschwindet. Jeweils an den beiden Enden sowie an den beiden Übergängen zwischen Beschleunigungs- und Driftstrecke wird außerdem ein feinmaschiges ( $200\ \mu\text{m}$  Maschenweite) Drahtgitter eingebaut, um Felddurchgriffe zu verhindern. Die Platten der Beschleunigungsstrecken werden mit gleichgroßen Widerständen von je  $1\ \text{M}\Omega$ , die der Driftstrecken untereinander durch niederohmige Drähte verbunden. Beim Anlegen einer Spannung entsteht somit in erster Näherung ein homogenes elektrisches Feld im Bereich der Beschleunigungsstrecke und ein feldfreier Raum in der Driftregion. Diese feldfreie Driftstrecke bewirkt eine Flugzeitfokussierung, d.h. Effekte, die durch das endliche Interaktions-Volumen entstehen, werden abgeschwächt. Ideal ist hierfür eine 2:1 Geometrie von Beschleunigungs- und Driftregion. Genauere Berechnungen hierzu sind in [boe92] zu finden.

### 3.1.3 Multichannelplate



**Abbildung 3.4:** Schematische Darstellung des MCP (aus [Ach])

Das MCP ist eine dünne Glasplatte, die dicht gepackte, mikroskopisch kleine Kanäle (Channel) von üblicherweise 5 bis  $25\ \mu\text{m}$  Durchmesser aufweist (hier wurden MCPs mit 80 mm Durchmesser und 1 mm Stärke verwendet). Diese Durchgänge stehen nicht ganz senkrecht zur Plattenoberfläche, damit die nachzuweisenden Teilchen am Innenrand der Kanäle einschlagen. Die Oberfläche der Platte ist elektrisch leitend. Zwischen Vorder- und Rückseite



besteht jedoch ein Widerstand von etwa  $32 \text{ M}\Omega$ . Beim Anlegen einer Spannung von etwa  $1000 \text{ V}$  lässt sich somit ein homogenes elektrisches Feld in den Kanälen aufbauen. Trifft nun ein einzelnes Elektron oder Ion in einen Kanal, so werden Elektronen aus der Wand freigesetzt. Diese werden durch das angelegte Feld zur Rückseite des MCP hin beschleunigt, wobei sie immer wieder an die Kanalwand stoßen und dort Elektronen auslösen. Es entsteht also eine ganze Lawine aus Elektronen, die anschließend noch durch ein zweites MCP zusätzlich verstärkt wird (siehe Abb. 3.4). Somit wird das Auftreffen eines einzelnen Teilchens auf der Vorderseite des MCP zu einem messbaren Signal im mV Bereich auf der Rückseite des zweiten Plates verstärkt.

### 3.1.4 Delayline-Anode

Die Anode besteht aus zwei Lagen von  $0,2 \text{ mm}$  dünnen Drahtschleifen, die so orientiert sind, dass die eine Lage senkrecht auf der anderen steht. Dabei sind beide Schichten (Layer) dicht übereinander, jedoch elektrisch voneinander isoliert (siehe Skizze 3.5). Trifft nun die vom MCP verstärkte Elektronenlawine auf diese Anordnung auf, so breitet sich auf den Wicklungslagen ein elektrischer Puls in beide Richtungen aus. Diese Pulse werden dann auf etwa  $0,2 \text{ V}$  verstärkt und können am Oszilloskop sichtbar gemacht bzw. weiterverarbeitet werden. Das eigentliche Interesse gilt nun der Laufzeit dieser Pulse bis zu den beiden Drahtenden jedes Layers. Diese variiert je nach dem Ort, an dem die Elektronen auftreffen. Die Summe der Laufzeiten zu den Enden ist jedoch konstant. Aus der Differenz der Laufzeiten kann man direkt den Ort bestimmen, an dem letztlich das einzelne Ion oder Elektron auf das MCP getroffen ist.

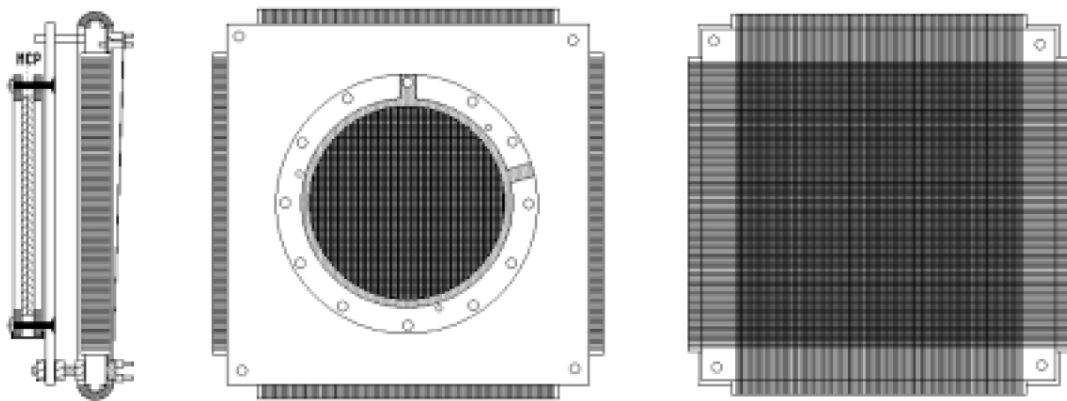
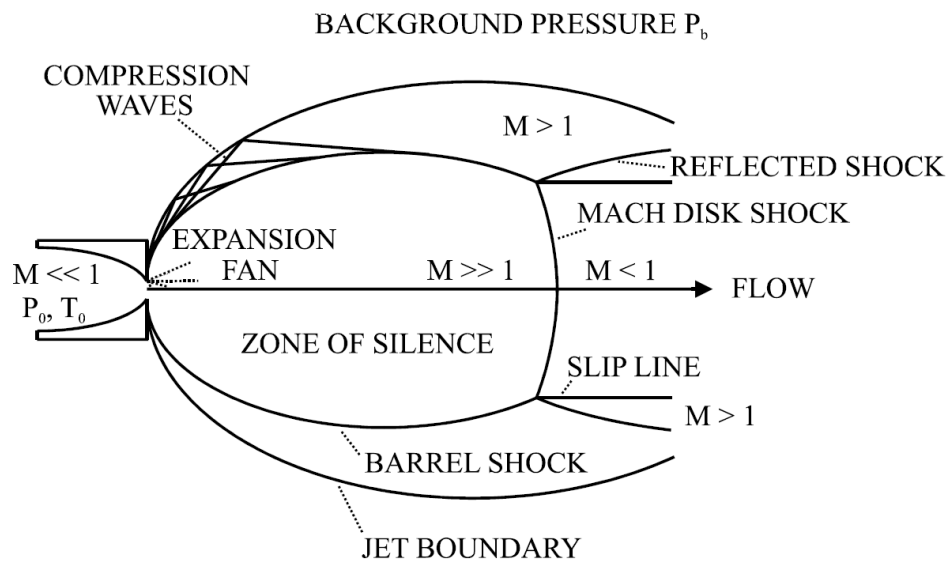


Abbildung 3.5: Verschiedene Ansichten der Delayline-Anode [Web]

### 3.1.5 Überschallgasjet

Als Target für den Photonenstrahl wird bei diesem Experiment ein Überschallgasjet aus  $H_2$  und  $D_2$  verwendet. Das Gas wird mit ca.  $3\text{-}5 \text{ bar}$  Druck

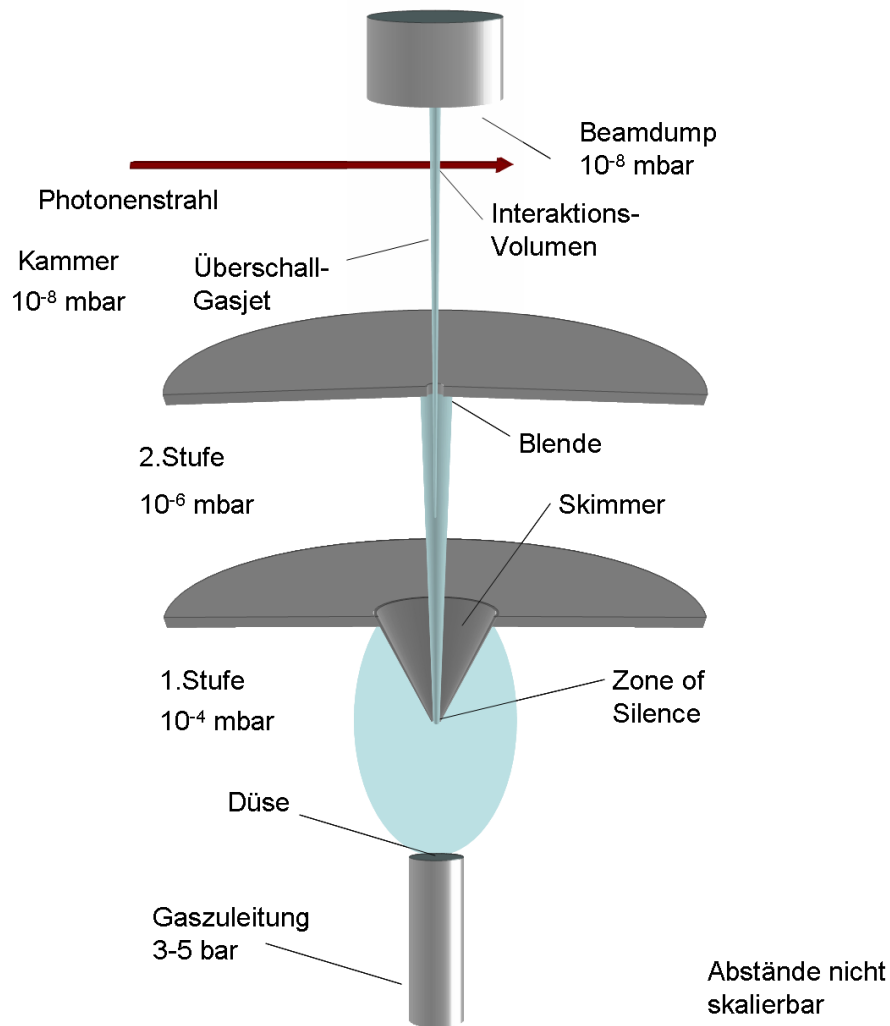
durch eine feine Düse ( $30\ \mu\text{m}$ ) in die Vorkammer eingelassen. Hier entsteht nun ein Effekt, der als Überschall-Expansion beschrieben wird. In einem kurzen Abstand (einige mm) hinter der Düse existiert ein Bereich, in dem die ursprüngliche thermische Energie der Gasteilchen nahezu vollständig in Bewegungsenergie umgewandelt wird. Daher beträgt die interne Temperatur in dieser s.g. Zone of Silence nur einige mK, was sämtliche Vibrationsanregungen im Molekül unterbindet. Mit einem Skimmer in 8 mm Abstand kann speziell nur diese Region aus dem Gasstrahl ausgeschnitten werden. Dieser passiert dann zur weiteren Kollimation und um, nach dem Prinzip der differentiellen Pumpstufe, das Vakuum in der Hauptkammer möglichst wenig zu verschlechtern, noch eine Blende mit 0,3 mm Durchmesser, bevor er in die Kammer geleitet und mit dem Photonenstrahl gekreuzt wird. Dadurch entsteht ein Interaktionsvolumen von der Größenordnung  $1\ \text{mm}^3$  mit typischen Targetdichten von  $10^{11}\ \text{Teilchen/cm}^3$  [Web].



**Abbildung 3.6:** schematische Darstellung der Überschall-Expansion. In Zentrum bildet sich die Zone of Silence (aus [Mil88]). Die sehr kalten Moleküle aus diesem Bereich können mit einer Anordnung von Skimmern als Target in die Kammer geleitet werden.

### 3.1.6 Ausleseelektronik

Um die Signale des MCP und der Anodendrähte schließlich in speicherbare Rohdaten umzuwandeln, bedarf es einiger elektronischer Zwischenschritte. Die detektierten Pulse werden also zunächst mit Hilfe schneller Vorverstärker (Fast Amplifier) erheblich vergrößert und gelangen dann in ein s.g. Constant Fraction Modul, welches die natürliche Pulsform in ein digitales NIM-Signal konvertiert. Mit diesen Standardpulsen wird dann zuerst eine Koinzi-



**Abbildung 3.7:** Schematische Darstellung zur Erzeugung des Gasjets. Das Gas expandiert durch die Düse ins Vakuum der Vorkammer. Aus der Expansionszone wird dann mit dem ersten Skimmer die Zone of Silence heraussepariert. Der zweite Skimmer dient zur weiteren Kollimierung des Gasjets, sowie als differentielle Pumpstufe.

denz zwischen dem Elektronen-MCP-Signal und Bunchmarker <sup>1</sup> geschaltet. D.h. es besteht immer nur nach einem eintreffenden Photonenpuls ein Zeitfenster, das etwas größer als die Flugzeit der Elektronen ist, in dem die Informationen weitergeleitet werden. Ebenso ist zwischen den MCP-Signalen von Elektronen- und Ionen-Detektor eine Koinzidenzschaltung geknüpft. Nach der Detektion eines Elektrons ist die Elektronik am Ionen-Detektor etwa  $3 \mu\text{s}$  sensibel, die Ereignisse aufzunehmen. Von Signalen, die die sich innerhalb eines solchen zeitlichen Fensters befinden, werden dann mittels eines TDC Moduls (Time to Digital Converter) die Zeitdifferenzen zu einem Referenzsignal (z.B. Ankommen der Signale an den Anodenenden im Vergleich

<sup>1</sup>Im Synchrotron fliegen im hier benutzten 2-Bunch-Modus zwei Elektronenpakete, die Photonenpakete im zeitlichen Abstand von je 328 ns erzeugen. Der Bunchmarker ist ein elektronisches Signal, das alle 328 ns das Eintreffen eines Photonenpakets am Experiment anzeigt.

zum Zeitpunkt des MCP-Signals) ermittelt und diese werden dann über einen Listprozessor zwischengespeichert. Die Daten gelangen schließlich paketweise zum Mess-PC, wo sie mit einer auf Labview basierenden Auslesesoftware verarbeitet und auf die Festplatte abgespeichert werden.

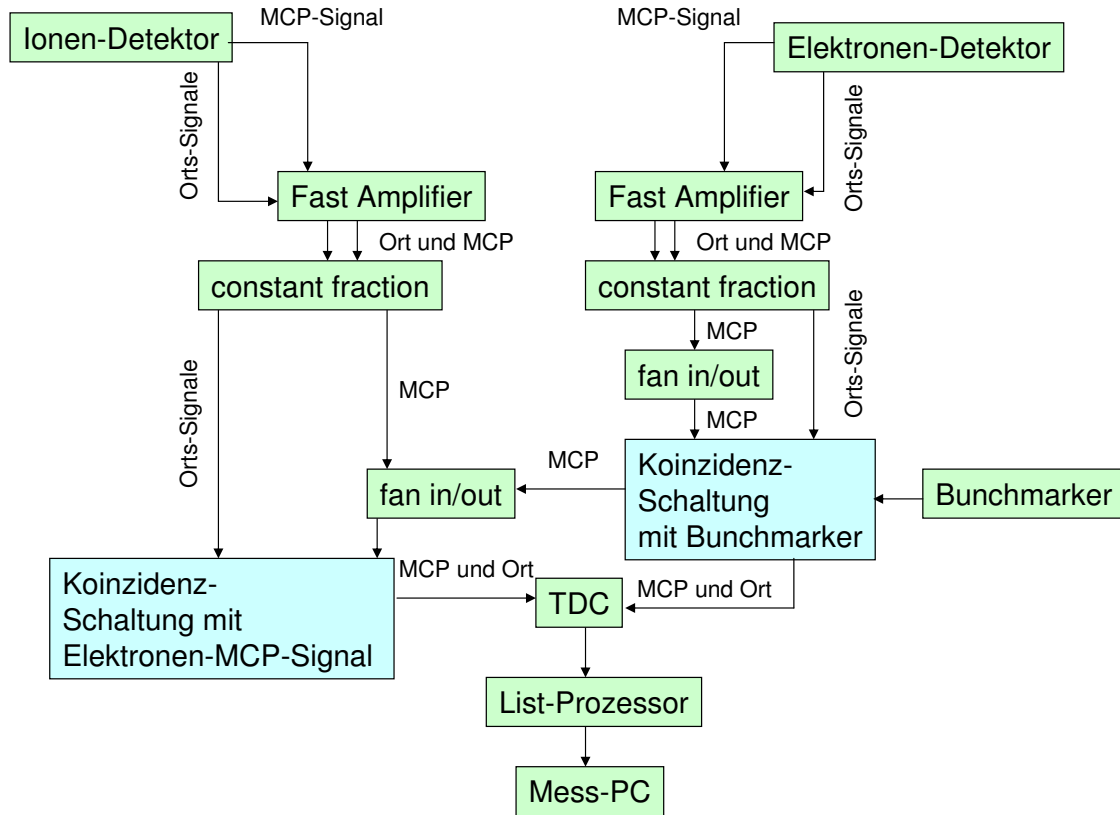
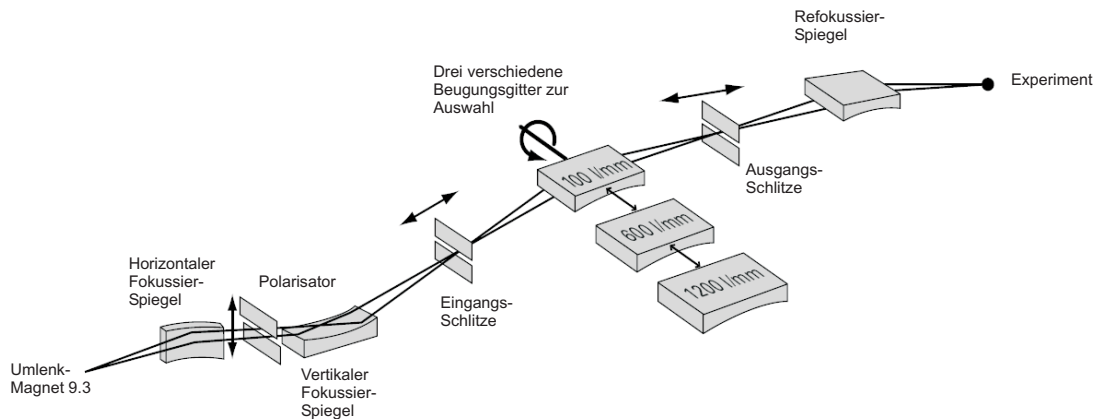


Abbildung 3.8: Schaltplan der Messelektronik

## 3.2 Die Beamline der ALS

Die Advanced Light Source in Berkeley ist ein Synchrotron-Speicherring, in dem Elektronen auf Energien bis ca. 1,9 GeV beschleunigt und durch Ablenkmagnete auf eine Kreisbahn gezwungen werden. Dabei liegt jedoch das Augenmerk nicht auf den Teilchen selbst, sondern vielmehr auf der Bremsstrahlung, die diese bei der Ablenkung im Magnetfeld abgeben. Speziell zu diesem Zweck wurde die ALS gebaut. Sie fungiert als hoch intensive Lichtquelle mit Photonenenergien bis zu 21 keV [ALS]. Für dieses Experiment war es wichtig, den Zeitpunkt, in dem die Photonen auf das Gastarget treffen, genau zu kennen. Dies ist jedoch nur im s.g. Two-Bunch-Mode möglich. In diesem Betriebsmodus der ALS werden zwei kurze Pakete von Elektronen in den Ring gespeist, die dann bei der Ablenkung im Magnetfeld jeweils einen scharfen Photonenpuls aussenden. Dies geschieht bei jedem Umlauf, also mit großer Genauigkeit alle 328 ns und mit einer Pulslänge von etwa 70 ps (FWHM).

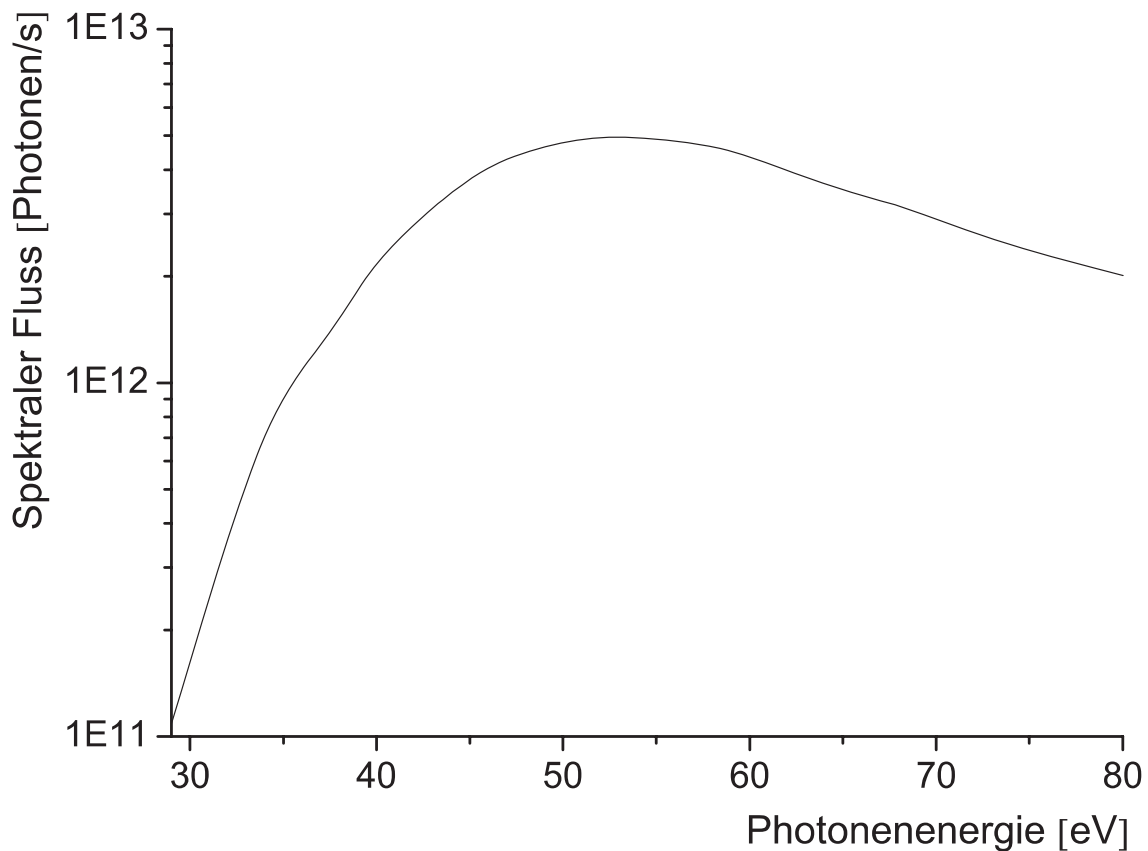


**Abbildung 3.9:** Darstellung des Strahlverlaufs an Beamline 9.3 (Aus dem Datenblatt der Beamline)

Im Two-Bunch-Mode existiert allerdings nur ein Elektronen-Strahlstrom von maximal 40 mA, der sehr rasch abfällt. Mit Abb. 3.10 ergibt sich ergeben sich dadurch Raten von  $10^9$  bis  $10^{11}$  Photonen pro Sekunde. Bevor die Bremsstrahlung zum Experiment gelangt, durchläuft sie noch einen Polarisator und Monochromator, mit dem Ziel, polarisiertes Licht nur einer Wellenlänge zu erhalten. Allerdings existiert aus technischen Gegebenheiten der Beamline zur linearen Polarisation immer auch ein Anteil von etwa 30% senkrecht zur Polarisationssebene [ALS]. Außerdem treten höherharmonische Anteile auf, d.h. Photonen mit exakt der doppelten Energie wie die Eingestellte. Aus einem Testlauf mit Helium konnte dieser Anteil zu etwa 15 % abgeschätzt werden. Dies stellt jedoch bei der Auswertung kein Problem dar, da hierdurch erzeugte Ereignisse energetisch gut von dem eigentlichen Prozessen getrennt sind. Da im Speicherring die Anzahl der umlaufenden Elektronen mit der Zeit exponentiell abfällt, wird der Ring alle zwei Stunden neu befüllt. Der Photonenfluss variiert daher stark mit der Zeit und ist außerdem von der eingestellten Photonenenergie abhängig (siehe Abb. 3.10). Daher wird der Photonenfluss indirekt über einen elektrischen Strom gemessen, der bei der Elektronenauslösung aus einem Metallgitter im Strahl entsteht. Dieser Strom  $I_0$  wird in der Datenaufnahme für jedes Event mitgeschrieben und kann bei der späteren Auswertung zur Normierung verwendet werden.

### 3.3 Planung des Spektrometers

Um am Ende der Strahlzeit gut aufgelöste Messwerte mit  $4\pi$  Raumwinkel-erfassung zu erhalten, ist es entscheidend, diverse Faktoren sorgsam vor-  
auszukalkulieren bzw. zu simulieren. Abhängig von der Masse und Ener-

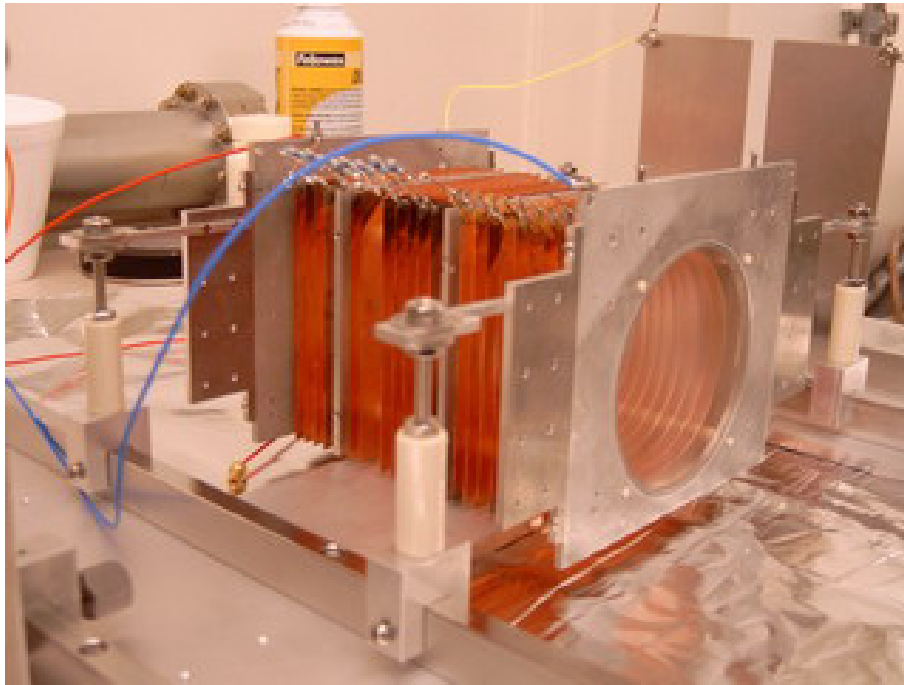


**Abbildung 3.10:** Photonenfluss an Beamline 9.3.2 (pro 100 mA Strahlstrom bei 1,5 GeV Elektronen und 0,1 % Bandbreite) (Daten aus [ALS]). Der Photonenfluss variiert im hier verwendeten Energiebereich sehr stark.

gie der zu beobachtenden Teilchen müssen folgende Punkte bei jedem neuen COLTRIMS-Experiment durchgegangen werden:

- Dimensionierung des Spektrometers
- Feldstärke der Beschleunigungsstrecke
- Stärke des äußeren Magnetfelds

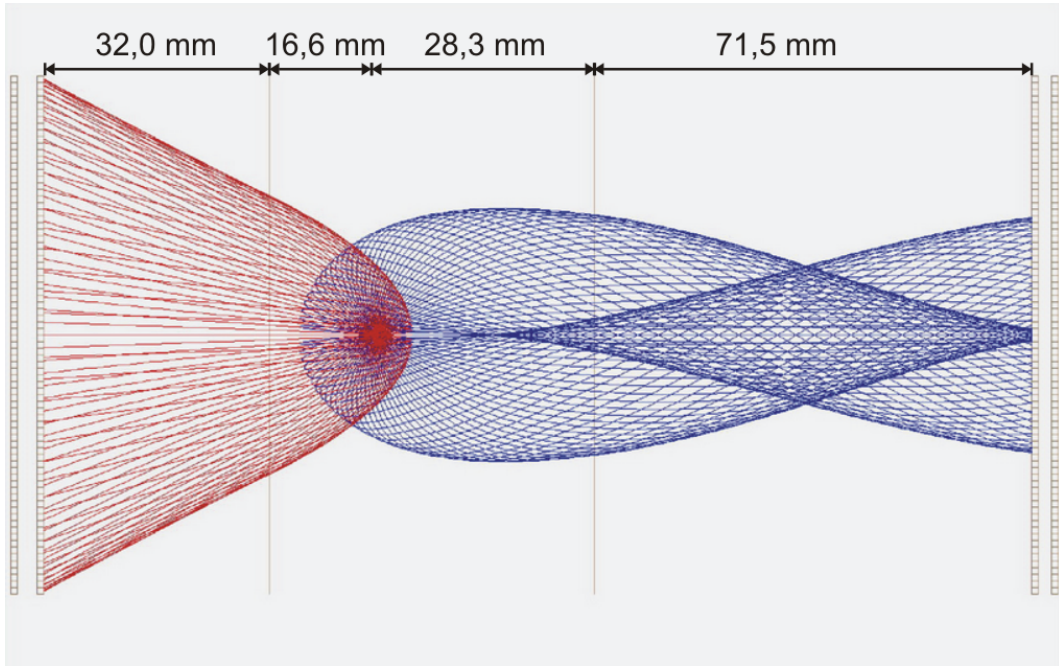
Es gilt nun, eine möglichst geschickte Kombination zu finden, die sicherstellt, dass alle bei der Reaktion auftretenden Teilchen auch auf dem MCP auftreffen. Auf der Ionen-Seite musste speziell bei diesem Experiment auch noch darauf geachtet werden, dass sich die Flugzeitverteilungen des dissozzierenden und des nicht-dissozzierenden Zerfallskanals nicht überlappen, d.h. für die verschiedenen Massen der Endprodukte sollen zwei voneinander getrennte Verteilungen im Flugzeitspektrum auftauchen. Dies erleichtert bei der späteren Datenauswertung die Unterscheidung beider Kanäle ungemein. Der Einfluss des Magnetfeldes auf die Ionen kann aufgrund ihrer sehr viel größeren Masse vernachlässigt werden. Für die Elektronen gilt es jedoch, Magnetfeld, Beschleunigungs- und Driftstrecke so zu wählen, dass ihre vor-



**Abbildung 3.11:** Das Spektrometer

aussichtliche Flugzeitverteilung nicht durch einen Wiggle-Knotenpunkt<sup>2</sup> unterbrochen wird. Ansonsten wäre keine eindeutige Zuordnung zwischen dem Auftreffpunkt der Elektronen auf dem Detektor und ihren Impulsen möglich, da nach einer Gyrationperiode die Teilchen wieder am selben Ort landen. Bei der Untersuchung der dissoziierenden Zustände im Molekül kann man eine obere Abschätzung für die Energien der Ionen direkt aus den Potentialkurven gewinnen, d.h. der maximale Energiebetrag der Ionen ist die Photonenenergie abzüglich des Potentials im Endzustand. Zur Abschätzung der auftretenden Elektronen-Energien stützte sich die Planung auf vorherige Experimente [Fou]. Im nächsten Schritt wurden Teilchen mit eben diesen maximalen Energien in einem virtuellen Spektrometer simuliert. Dazu wurde das Programm SIMION verwendet, welches die Flugbahn geladener Teilchen in definierten elektrischen und magnetischen Feldern errechnen kann. Dimensionen und Felder wurden dann so lange variiert, bis alle der oben angesprochenen Punkte erfüllt waren. Unter Berücksichtigung verschiedener Startwinkel erhält man beispielsweise das in 3.12 dargestellte Bild zur Überprüfung der richtigen Ausleuchtung des Detektors.

<sup>2</sup>Die Elektronen werden im magnetischen Feld durch die Lorenz-Kraft auf eine Gyrationbahn gezwungen. Bei einer Projektion parallel zu dieser Ebene (wie sie das MCP darstellt) erreichen sie daher in periodischen Abständen immer wieder ihren Ursprungsort. Dies beschreibt man dann als Wiggle-Knotenpunkt.



**Abbildung 3.12:** Computersimulation der verschiedenen Flugbahnen geladener Teilchen im elektrischen und magnetischen Feld. Jede Kurve stellt einen anderen Startwinkel für ein Ion (rot) bzw. ein Elektron (blau) dar. Diese Simulation zeigt die Geometrie und Felder des verwendeten Spektrometers (Siehe Tabelle am Ende des Kapitels). Es wurden Ionen mit 15 eV und Elektronen mit 32 eV verwendet.

### 3.4 Kalibrierung

Zunächst einmal lässt sich die Photonenenergie durch das Aufspüren einer scharfen Resonanz kalibrieren. Dazu wurde hier die in [Ach] beschriebene  $He^{**}(2s2p)$  Resonanz verwendet. Diese bewirkt einen sprunghaften Anstieg der Ionenproduktion mit einem Maximum bei 60,123 eV. An Beamline 9.3.2 konnte ein solcher Anstieg der Zählrate bei einer eingestellten Energie von 59,99 eV festgestellt werden. Daher musste die Photonenenergie in der späteren Auswertung um 0,133 eV nach oben korrigiert werden.

Der erste Schritt zur Kalibrierung des Spektrometers ist es, den Nullpunkt in der Flugzeit-Verteilung (TOF) sowie die Stärke des angelegten Magnetfeldes zu bestimmen. Dazu macht man sich das äußere Magnetfeld zunutze, das auf geladene Teilchen die Lorentzkraft ausübt. Diese Kraft zwingt die Elektronen im homogenen Feld auf eine Spiralbahn, dessen Umlaufzeit man z.B. nach [Tipler] folgendermaßen bestimmt:

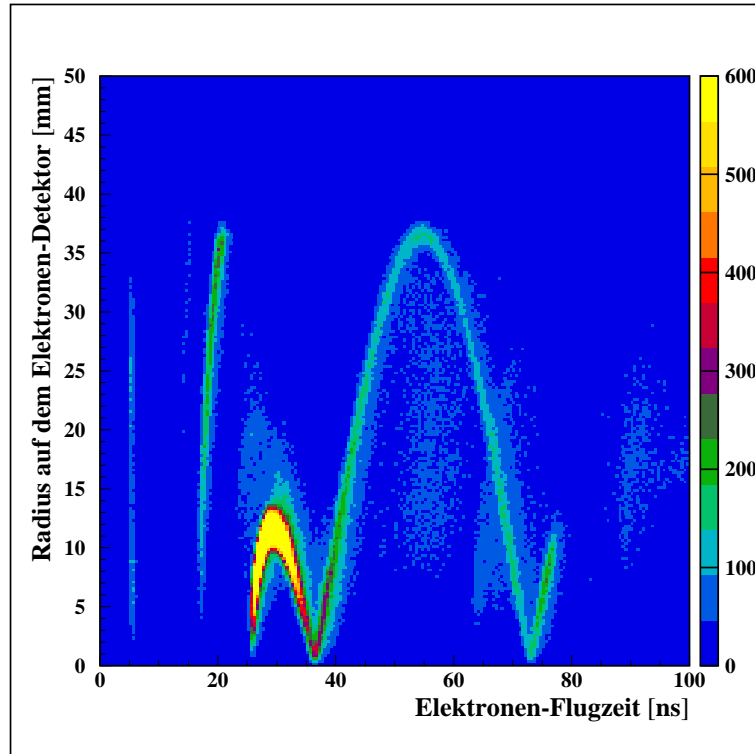
$$t_g = \frac{2\pi m}{qB} \quad (3.1)$$

bzw. für ein Elektron ( $m = m_e$ ,  $q = e$ ) kann dies berechnet werden zu:



$$t_g[ns] \approx 357,22 \frac{1}{B[G]} \quad (3.2)$$

Diese Gyrationenperiode  $t_g$  ist einzig abhängig von der Stärke des Magnetfeldes. Daher ist der Gyrationen-Radius für alle Teilchen, die zur Zeit  $t = 0$  in der Interaktionsregion starten, in Perioden wieder Null. Diesen Vorgang kann man direkt sichtbar machen, indem man als Eichmessung z.B. die Photoionisation von Helium betrachtet. Dabei wird das magnetische Feld bereits so eingestellt, wie es später beim eigentlichen Experiment verwendet werden soll. Das elektrische Feld wird jedoch so weit herabgesetzt, dass sich eine breite Flugzeit-Verteilung der Elektronen bildet. Misst man nun die Flugzeit der Elektronen und trägt diese gegen den Radius auf dem Detektor auf, erhält man das so genannte Wiggle-Spektrum. Der Radius auf dem Detektor variiert also mit der Flugzeit und beschreibt dabei eine bogenförmige Kurve, die auch als Wiggle bezeichnet wird. Der periodisch auftretende Nulldurchgang wird entsprechend Wiggle-Knoten genannt.



**Abbildung 3.13:** Das Wiggle-Spektrum, aus dem Abstand der Knoten lässt sich der Nullpunkt der Flugzeit, sowie die Stärke des Magnetfeldes bestimmen

In der Darstellung 3.13 kann man sofort den Abstand zwischen zwei Wiggleknoten ablesen, der nichts anderes als die Gyrationen-Periode  $t_g$  ist. Der Nullpunkt ergibt sich daraus also unmittelbar zu:

$$t_0 = (TOF \text{ des 1. Knotens}) - t_g \quad (3.3)$$

ebenso erhält man die Stärke des Magnetfeldes wie oben beschrieben durch

$$B[G] \approx 357,22 \frac{1}{t_g[ns]} \quad (3.4)$$

### 3.5 Durchführung des Experiments

Das hier beschriebene Experiment wurde im März 2005 an Beamline 9.3.2 der ALS während des two-bunch-Modes durchgeführt. Dieser, für die Messung notwendige, Betriebsmodus wird derzeit nur zwei mal jährlich angeboten und ist auf zwei Wochen begrenzt. Nach dem Aufbau des Experiments wurden zuerst einige Testmessungen durchgeführt, wozu ein Gasjet aus Helium in die Kammer gelassen wurde. Mit den hierbei auftretenden Reaktionen ließen sich dann Parameter wie die Ausrichtung der Kammer, Magnetfeld und elektrisches Feld kalibrieren. Die eigentliche Strahlzeit wurde dann zu etwa gleichen Teilen für die Untersuchung von  $H_2$  sowie von  $D_2$  verwendet. Dabei traten am Ionen-MCP Ereignisraten bis zu 2 kHz und auf der Elektro-nenseite bis zu 10 kHz auf. Letztendlich konnten damit aus etwa 50 Millionen Events je Gas etwa 800.000 ( $H_2$ ) bzw. 600.000 ( $D_2$ ) verwertbare Ereignisse extrahiert werden. Es wurde die Photonenenergie in 0,1 eV Schritten jeweils so erhöht, dass in einem Fill<sup>3</sup> der gesamte Energiebereich von 29 bis 60 eV einmal durchgescannt werden konnte. Dieses Vorgehen war notwendig, da der Monochromator an der Beamline 9.3 nach jeder Füllung des Rings neu justiert werden musste. Die Ansteuerung des Monochromators und die Datenaufnahme erfolgte mit einem Labview-basierten Programm. Die so gewonnenen Rohdaten wurden dann mit einem auf das Experiment zugeschnittenen Fortran-Quellcode ausgewertet und schließlich mit PAW<sup>4</sup> graphisch dargestellt. In der folgenden Tabelle sind die relevanten Daten des verwendeten Spektrometers zusammengefasst.

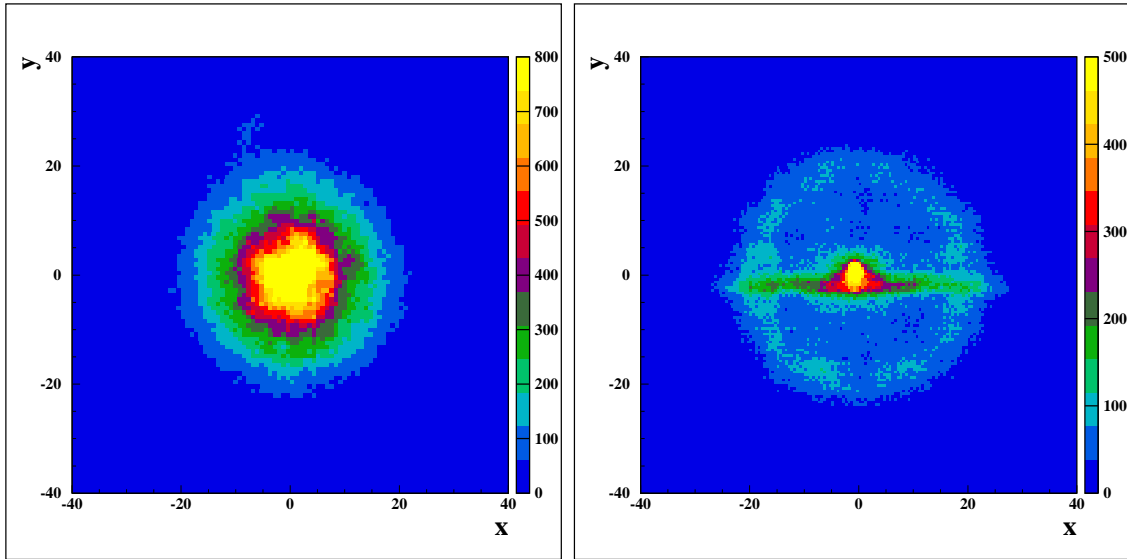
<sup>3</sup>Da der Strahlstrom durch den Verlust von Elektronen im Speicherring exponential abfällt, wird der Ring im Two-Bunch-Mode etwa alle 2 Stunden neu gefüllt. Es steht also immer nur ein Fill (2 Stunden) Strahlzeit am Stück zur Verfügung.

<sup>4</sup>Physics Analysis Workstation, ein Programm vom CERN zur graphischen Darstellung von Messdaten

Elektrisches Feld	26,21 V/cm
Magnetisches Feld	9,79 Gauss
Beschleunigungsstrecke (Ionen)	16,3 mm
Driftstrecke (Ionen)	32,0 mm
Flugzeit (H-Ionen)	550-900 ns
Flugzeit (D-Ionen)	800-1300 ns
Beschleunigungsstrecke (Elektronen)	28,3 mm
Driftstrecke (Elektronen)	71,5 mm
Flugzeit (Elektronen)	18-34 ns

### 3.6 Auswertung der Messdaten

Nach Abschluss der Strahlzeit fallen etwa 20 Gigabyte an Rohdaten an, welche die gemessenen Zeitsignale der Anoden und die Flugzeit beinhalten. Außerdem wurde bei dieser Messung noch die jeweilige Photonenenergie und ein Maß für den Photonenfluss mitgeschrieben. Aus diesen Daten werden dann in der offline-Analyse zuerst die Zeitsummen der Anodensignale überprüft. Wie in Kapitel 3.1.4 beschrieben, muss die Summe aus zwei entsprechenden Signalen konstant sein. Daher lässt sich durch das Setzen einer angemessenen Bedingung auf diesen Wert das Rauschen aus „unechten“ Signalen bereits erheblich einschränken. Im nächsten Schritt werden dann die Zeitsignale der Anode in Orte auf dem Detektor umgerechnet. Für die spätere Berechnung der Impulse muss hierbei außerdem noch eine Korrektur vorgenommen werden, die den Ortsmittelpunkt auf dem Detektor zentriert. Der Untergrund konnte außerdem durch Bedingungen auf die Flugzeit erheblich reduziert werden. In Abb. 3.15 ist ein unbearbeitetes Spektrum der Elektron- und Ion-Flugzeiten dargestellt. Hier kann man bereits gut die eigentlichen Flugzeitverteilungen erkennen. Unerwünschte Signale, die aus der Ionisation des Restgases oder aus Elektronenauslösung von Oberflächen resultieren, liegen in anderen Zeitbereichen und können herausgeschnitten werden. Insbesondere bei diesem Experiment konnte somit auch der sehr stark ausgeprägte

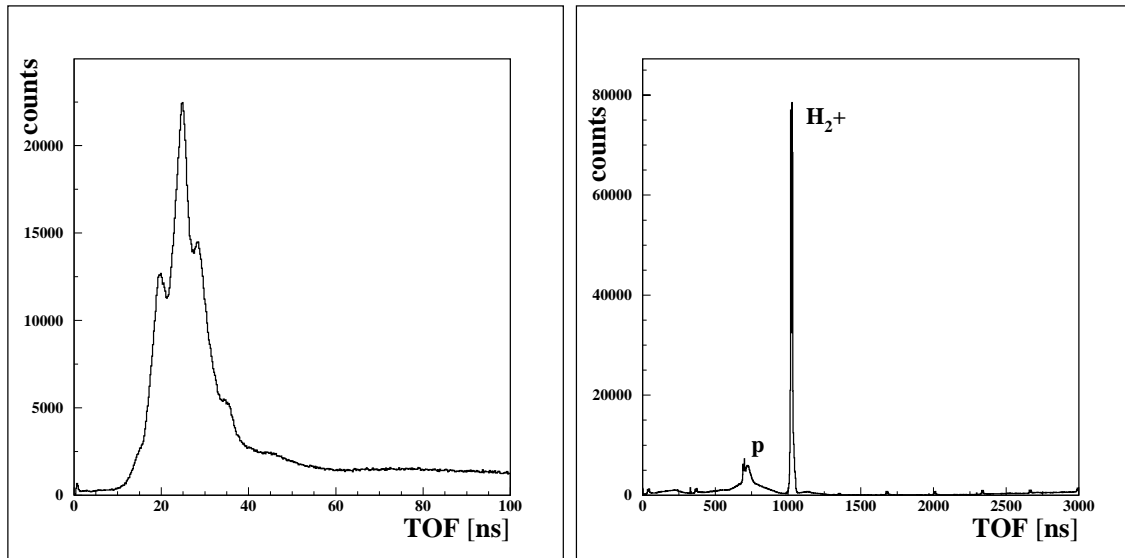


**Abbildung 3.14:** Detektorbild für eine Photonenenergie von 39 bis 41 eV (Elektronen links, Ionen rechts). Auf dem Ionendetektor ist ein Maximum im Zentrum besonders auffällig, was durch die niederenergetischen  $H_2^+$  Molekülionen hervorgerufen wird. Der waagerechte Strich resultiert aus der Restgasionisation. Der äußere Kreis entsteht durch die Coulomb-Explosion der Kerne

$H_2^+$  Zerfallskanal abgetrennt werden. Trotzdem bleibt jedoch ein konstanter Untergrund übrig, da selbst ohne Synchrotronstrahlung Signale, s.g. Dunkelpulse, am Detektor gemessen werden können. Außerdem war es für die weitere Auswertung notwendig, den in Abb.3.14 deutlich sichtbaren waagerechten Strich, der aus der Restgasionisation resultiert, herauszuschneiden.

Aus den berechneten Orten konnten dann zusammen mit den Flugzeiten die Trajektorien für jedes Teilchen rekonstruiert werden. Für die Ionen im elektrischen Feld erfolgt der Übergang von Orten auf Impulse analog zum „schrägen Wurf“ der Mechanik. Für die Elektronen muss zusätzlich noch der Einfluss des magnetischen Feldes berücksichtigt werden. Die exakten Parameter, d.h. die Geometrie des Spektrometers sowie E- und B-Feld, können dabei aus den Messdaten gewonnen werden. Für diese Kalibrierung betrachtet man üblicherweise die Reaktionen in einem theoretisch gut beschriebenen Gas (z.B. Helium) unter den gleichen Voraussetzungen wie beim späteren Experiment. Speziell bei dieser Arbeit bot es sich jedoch an, direkt den  $1s\sigma_g$  Zustand im  $H_2$  bzw.  $D_2$  zur Kalibrierung heranzuziehen. Die Reaktion in diesem Kanal ist:





**Abbildung 3.15:** Rohspektren der Flugzeitverteilungen (Elektronen links, Ionen rechts). Im Spektrum der Ionen sticht sofort die Dipolverteilung des Molekülkions  $H_2^+$  hervor (TOF = Time of flight = Flugzeit)

Wobei das freiwerdende Elektron nur die Bindungsenergie  $E_{bind}$  überwinden muss. Die übrige Photonenenergie erhält es also als kinetische Energie. Diese Energie ist exakt bestimmbar durch:

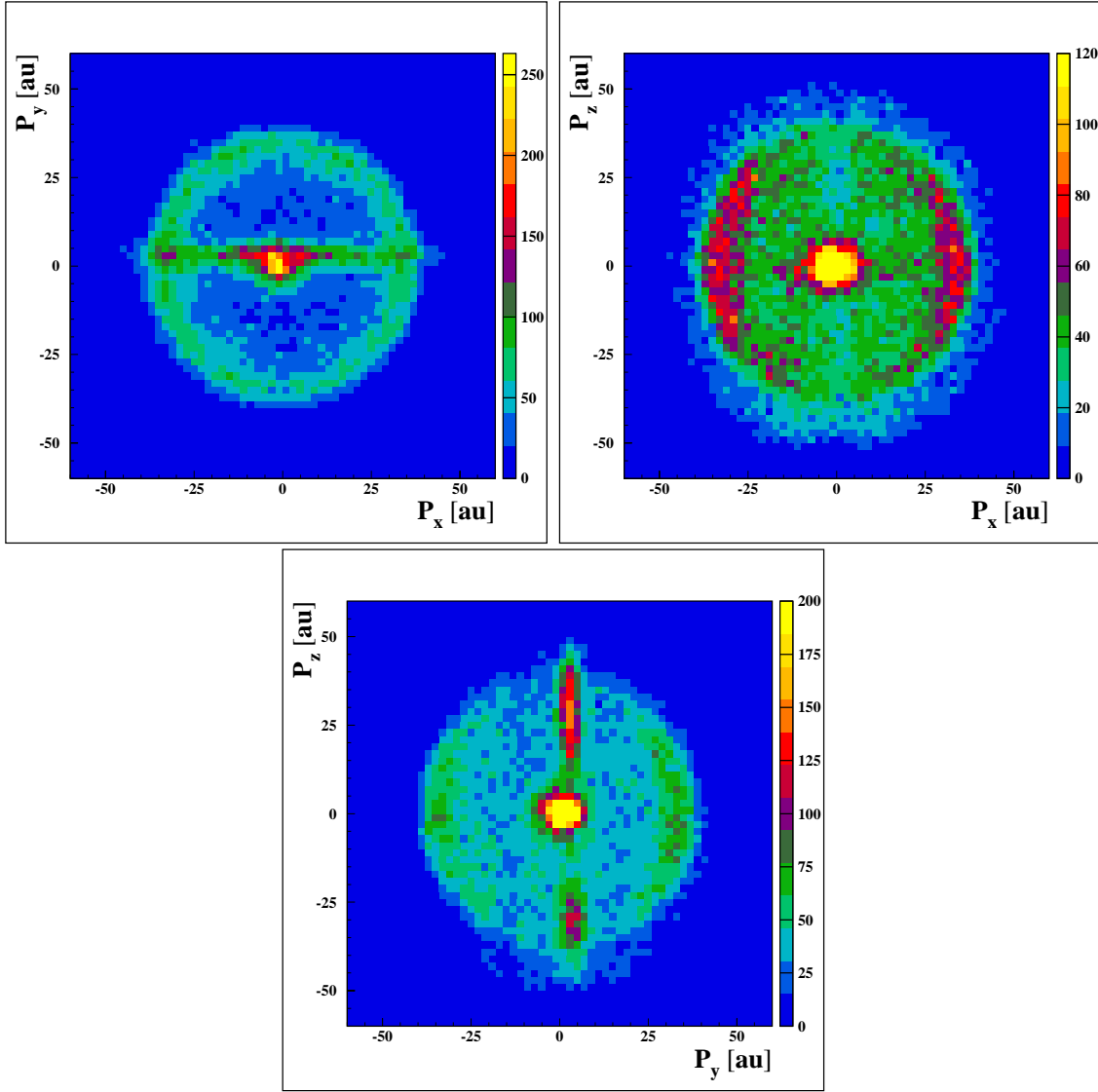
$$E_e = E_\gamma - E_{bind} \quad (3.6)$$

Die Bindungsenergie  $E_{bind}$  ist nach [Herz] für  $H_2$  und  $D_2$  dabei leicht unterschiedlich:

	$H_2$	$D_2$
Bindungsenergie	15,43 eV	15,47 eV

Betrachtet man nur die Reaktionen, bei denen das Elektron gerade auf den Detektor zufliegt bzw. von ihm weg strebt, so kann man diesen Teilchen einen bekannten Impuls zuordnen. Für verschiedene Photonenenergien erhält man also eine Beziehung zwischen Elektronenimpuls und Flugzeit bzw. Radius auf dem Detektor. Diese Rekonstruktion ist z.B. detailliert in [Fou] beschrieben. Allerdings wurde für diese Arbeit ein iteratives Verfahren verwendet, welches die auftretenden kubischen Gleichungen schneller und einfacher durch das trial and error Verfahren lösen kann.

Mit den Impulsen der Fragmente können dann innerhalb des Fortran- Programmcodes beliebige Operationen durchgeführt und Auswahlen getroffen



**Abbildung 3.16:** Projektion der Ionen-Impulsugel auf die xy-, xz- und yz-Ebene. Der deutlich sichtbare Restgas-Strahlstrich musste für die weitere Auswertung herausgeschnitten werden.

werden, die dann physikalischen Fragestellungen entsprechende Spektren liefern. Diese werden dann nach der Ausführung des Codes mit dem Programm PAW visualisiert. Da dieses Experiment kinematisch vollständig ist, also die Energien aller Fragmente bestimmt werden können, konnte der Untergrund weiter reduziert werden, indem eine Bedingung auf die Energieerhaltung im Endzustand gesetzt wurde. Außerdem war es bei diesem Experiment notwendig, alle Spektren auf den jeweiligen Photonenstrom und die Messzeit jeder der gescannten Energien zu normieren, um die Daten vergleichen zu können. Daher wurde jedes Ereignis entsprechend nach Gleichung 3.7 mit dem in Kapitel 3.2 beschriebenen  $I_0$  und der Zeit  $t_{h\nu}$ , die in dem jeweiligen Photonenenergie-Abschnitt (Schritte von 0,1 eV) gemessen wurde, gewichtet.

$$\text{Normierungsfaktor} = \frac{1}{I_0 \cdot t_{hv}} \quad (3.7)$$

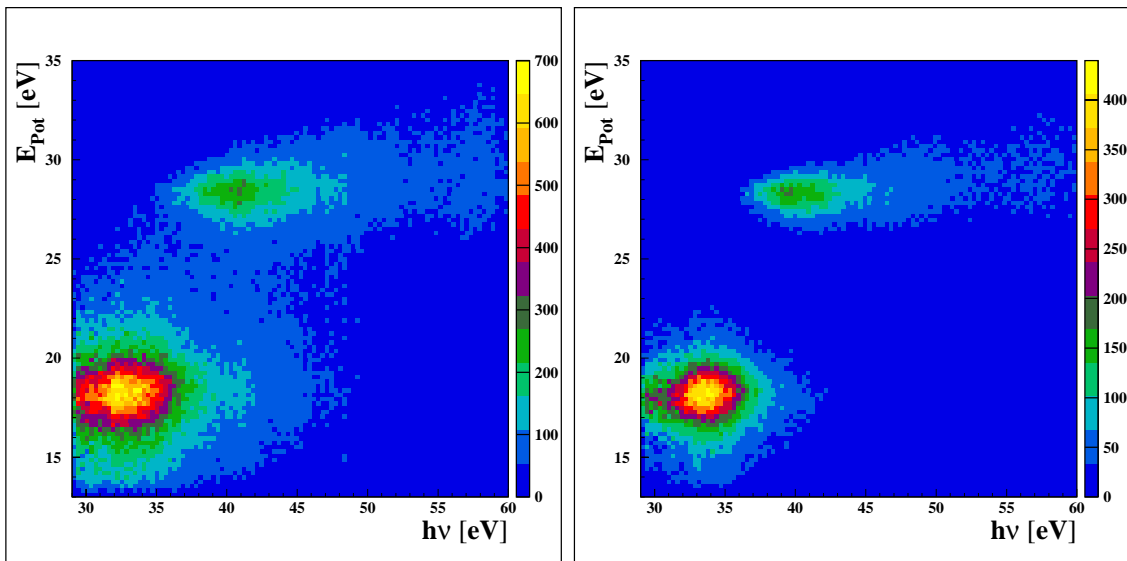
Alle Spektren in Kapitel 4 wurden auf diese Weise normiert, so dass ein direkter Vergleich der Daten bei allen Photonenenergien möglich ist.





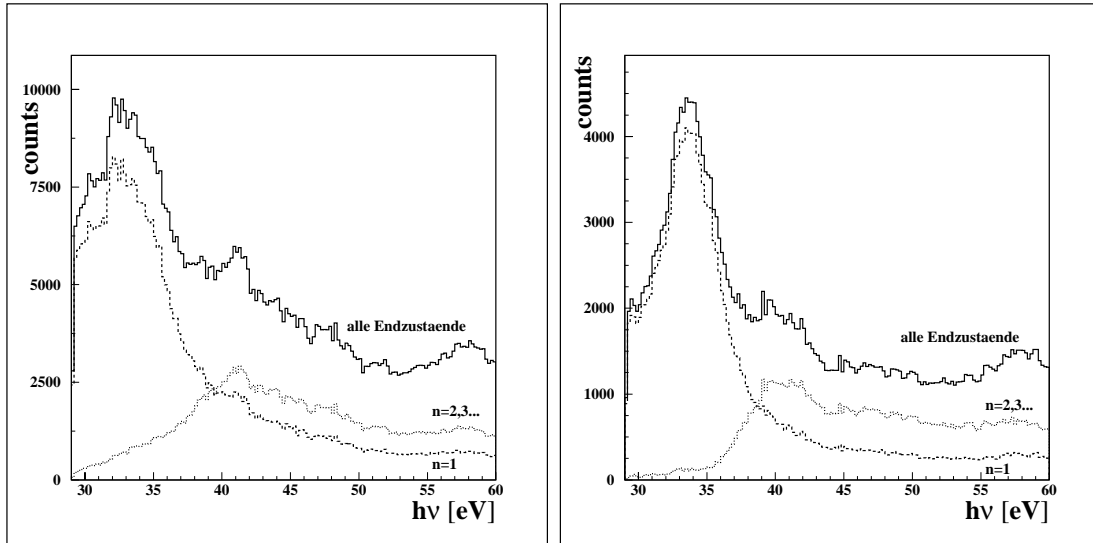
## 4. Ergebnisse und Interpretation

### 4.1 Endzustände

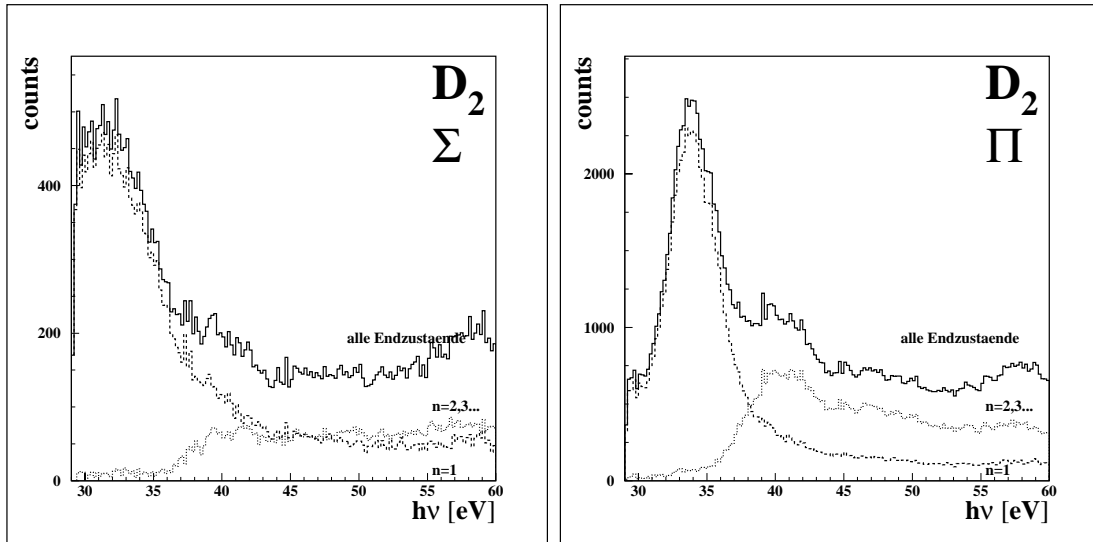


**Abbildung 4.1:** Die verschiedenen Endzustände in den Messdaten (links  $H_2$ , rechts  $D_2$ ). Aufgetragen ist  $E_{Pot} = h\nu - (E_e + KER)$  gegen die Photonenenergie (integriert über alle Ausrichtungen der Polarisation zur Molekülachse)

Bei diesem Experiment konnten Messwerte für eine nahezu kontinuierliche (0,1 eV Schritte) Photonenenergie gewonnen werden. Dadurch kann die Abhängigkeit sämtlicher Messgrößen von der Energie betrachtet werden. Zunächst einmal lassen sich damit direkt die verschiedenen Endzustände erkennen. In Abbildung 4.1 ist als Ordinate die Differenz aus Photonenenergie und der Summe aus KER und Elektronenenergie aufgetragen.



**Abbildung 4.2:** relativer Wirkungsquerschnitt der unterscheidbaren Endzustände (links  $H_2$ , rechts  $D_2$ ) (integriert über alle Orientierungen der Molekülachse).



**Abbildung 4.3:** relativer Wirkungsquerschnitt aufgetrennt in die verschiedenen Endzustände und Ausrichtungen zur Molekülachse (Toleranzwinkel zur Parallelen bzw. senkrechten Ausrichtung ist  $\pm 30^\circ$ ). Die entsprechenden  $H_2$  Daten sind im Anhang unter Abb. A.3 zu finden

Dies entspricht also energetisch genau der Anregung des direkt nicht messbaren neutralen Wasserstoffatoms.

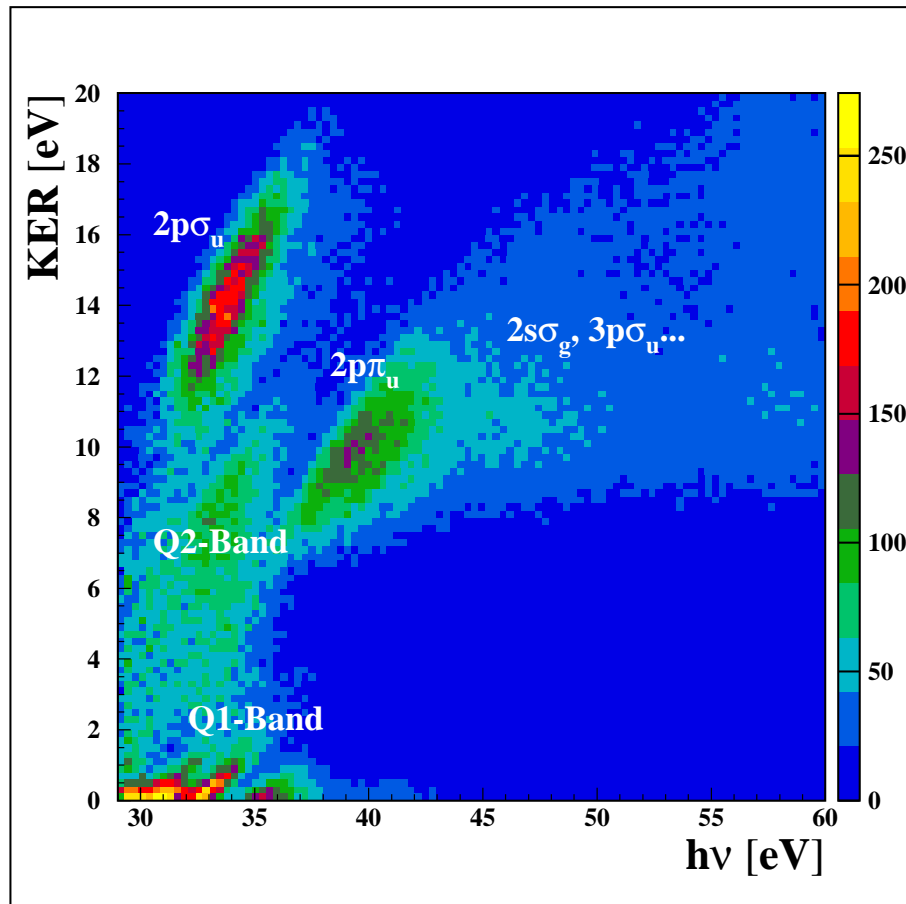
$$\text{Anregungsenergie}_{H_0} = h\nu - (KER + E_e) \quad (4.1)$$

Aufgetragen gegen die Photonenenergie kann man aus diesem Spektrum nun direkt den relativen Wirkungsquerschnitt der verschiedenen Endzustände ablesen. Allerdings erlaubt die endliche Auflösung des Spektrometers (siehe Kapitel 4.7) nur eine klare Unterscheidung der ersten beiden Endzu-

stände. Aus Abb. 4.1 wird ersichtlich, dass Anregungen, die auf den ersten Endzustand führen, bereits bei 29 eV beginnen, bei etwa 33 eV ein Maximum erreichen und dann bei 40 eV langsam aussterben. Hingegen können höhere Anregungszustände erst ab etwa 36 eV beobachtet werden. Dies deckt sich gut mit der Theorie, da innerhalb der Franck-Condon-Region ein Übergang vom Grundzustand auf den  $2p\pi_u$ -Zustand erst ab etwa 35 eV möglich ist. In der eindimensionalen Darstellung 4.2 wird außerdem noch ein Anstieg des gesamten Wirkungsquerschnitts oberhalb von 50 eV sichtbar, der aus der einsetzenden Doppelionisation resultiert. Außerdem ist hier ein etwas früheres Einsetzen der höheren Zustände ( $n \geq 2$ ) beim  $H_2$  im Vergleich zum  $D_2$  zu beobachten. Grund hierfür ist die breitere Vibrationswellenfunktion im Grundzustand, so dass beim Wasserstoff mehr Moleküle mit größeren internuklearen Abständen vorhanden sind und somit bereits bei niedrigeren Photonenenergien angeregt werden können. In Abb. 4.3 wurden zwei verschiedene Ausrichtungen der Molekülachse zur Polarisierung verglichen. Hier ist unter einer  $\Sigma$ -Bedingung ein deutlicher Versatz in der Besetzung des ersten Endzustands im Vergleich zur gegengesetzten  $\Pi$ -Orientierung feststellbar. Ursache hierfür ist hauptsächlich ein Unterschied in der Verteilung des KER im Bereich von 5 bis 10 eV. (siehe Kapitel 4.3, insbesondere Abb. 4.10).

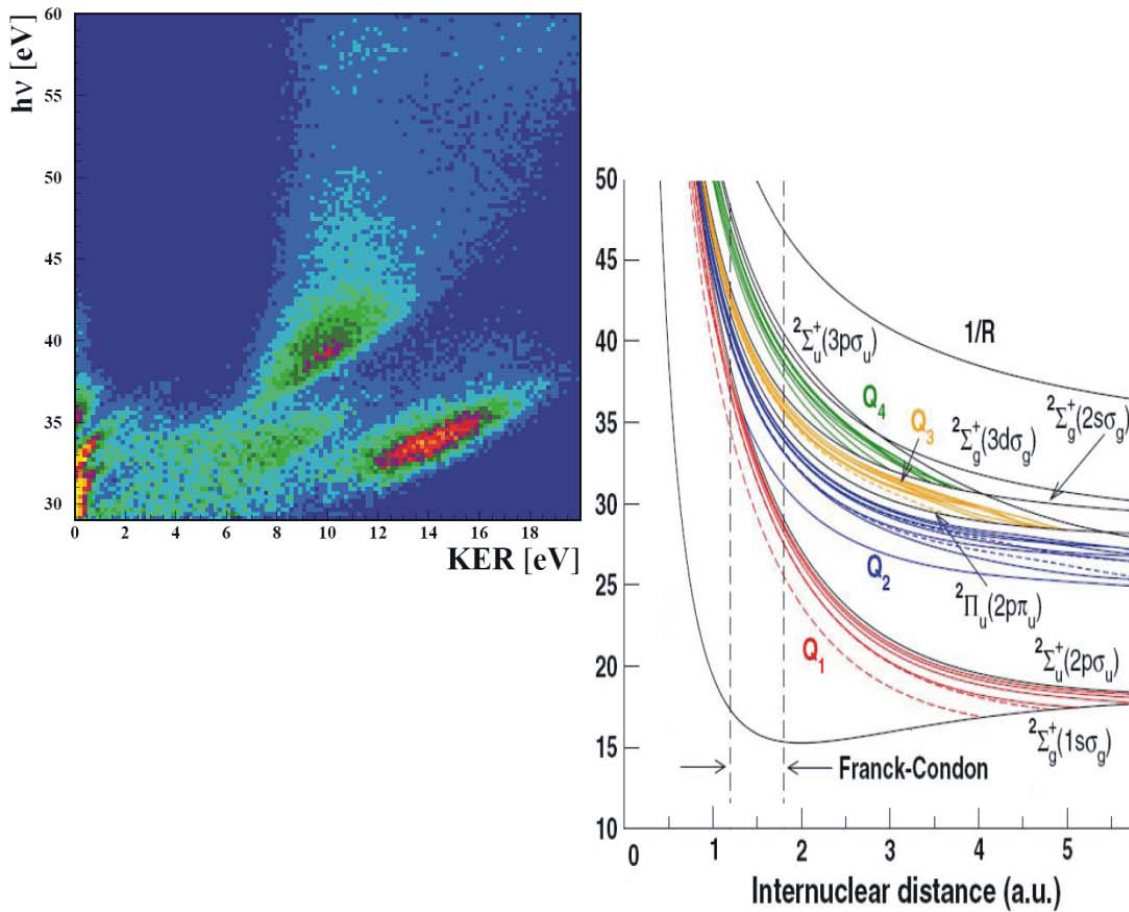
## 4.2 KER-Spektrum

Der KER aufgetragen gegen die Photonenenergie liefert direkt einen Einblick in die verschiedenen autoionisierenden Prozesse. Aus Abb. 4.4 lassen sich Erkenntnisse über Besetzungswahrscheinlichkeit und Wirkungsbereich der populierten Zustände gewinnen. In den Messdaten tritt vor allem die direkte Besetzung des  $2p\sigma_u$  Zustands sehr deutlich und abgegrenzt hervor. Ab einer Photonenenergie von etwa 35 eV sind hier schließlich auch Anregungen auf den  $2p\pi_u$  Zustand gut erkennbar. Dieser vermischt sich jedoch bei höheren Energien zunehmend mit weiteren Zuständen (siehe Abb. 4.4). Schließlich sind auch doppelangeregte Zustände, Hauptaugenmerk dieser Arbeit, ausgeprägt sichtbar. Besonders im Q1-Band treten einzelne Linien hervor, aber auch die Zustände die mit einer Besetzung des Q2-Bandes einhergehen sind deutlich vom  $2p\sigma_u$  Zustand separiert. Eine Aufspaltung dieses Spektrums in die beiden unterscheidbaren Endzustände, wie sie in Abb. 4.6 dargestellt ist, zeigt vor allem, dass alle hier beobachteten Doppelanregungen in den ersten Endzustand führen.

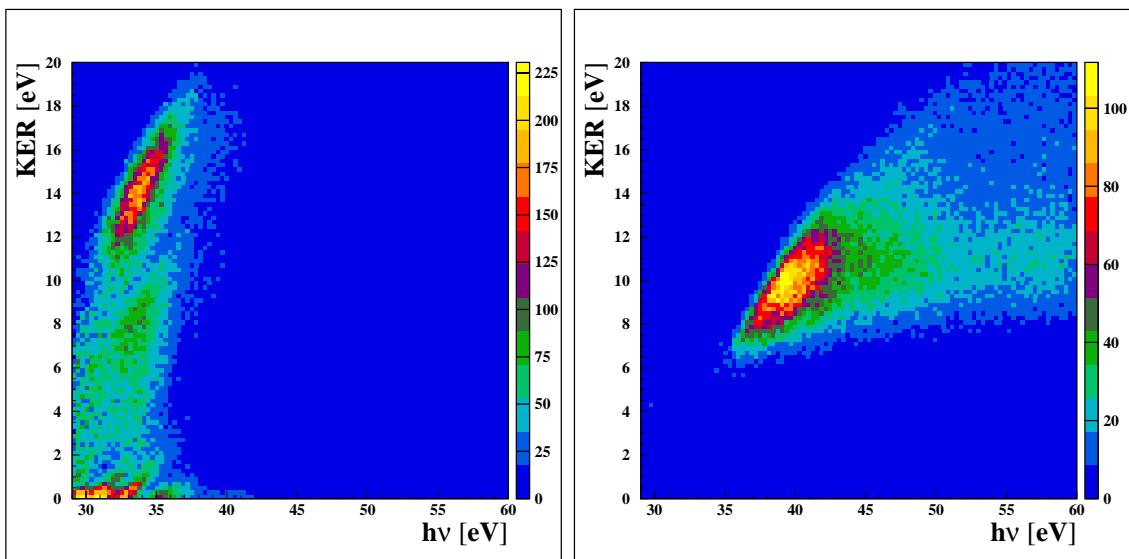


**Abbildung 4.4:** KER-Spektrum ( $D_2$ ). Aufgetragen ist der Kinetic Energy Release (KER) gegen die Photonenenergie. In diesem Bild kann man direkt verschiedene Zustände erkennen (integriert über alle Orientierungen der Molekülachse und alle Endzustände). Die entsprechende Abb. A.1 für  $H_2$  befindet sich im Anhang.

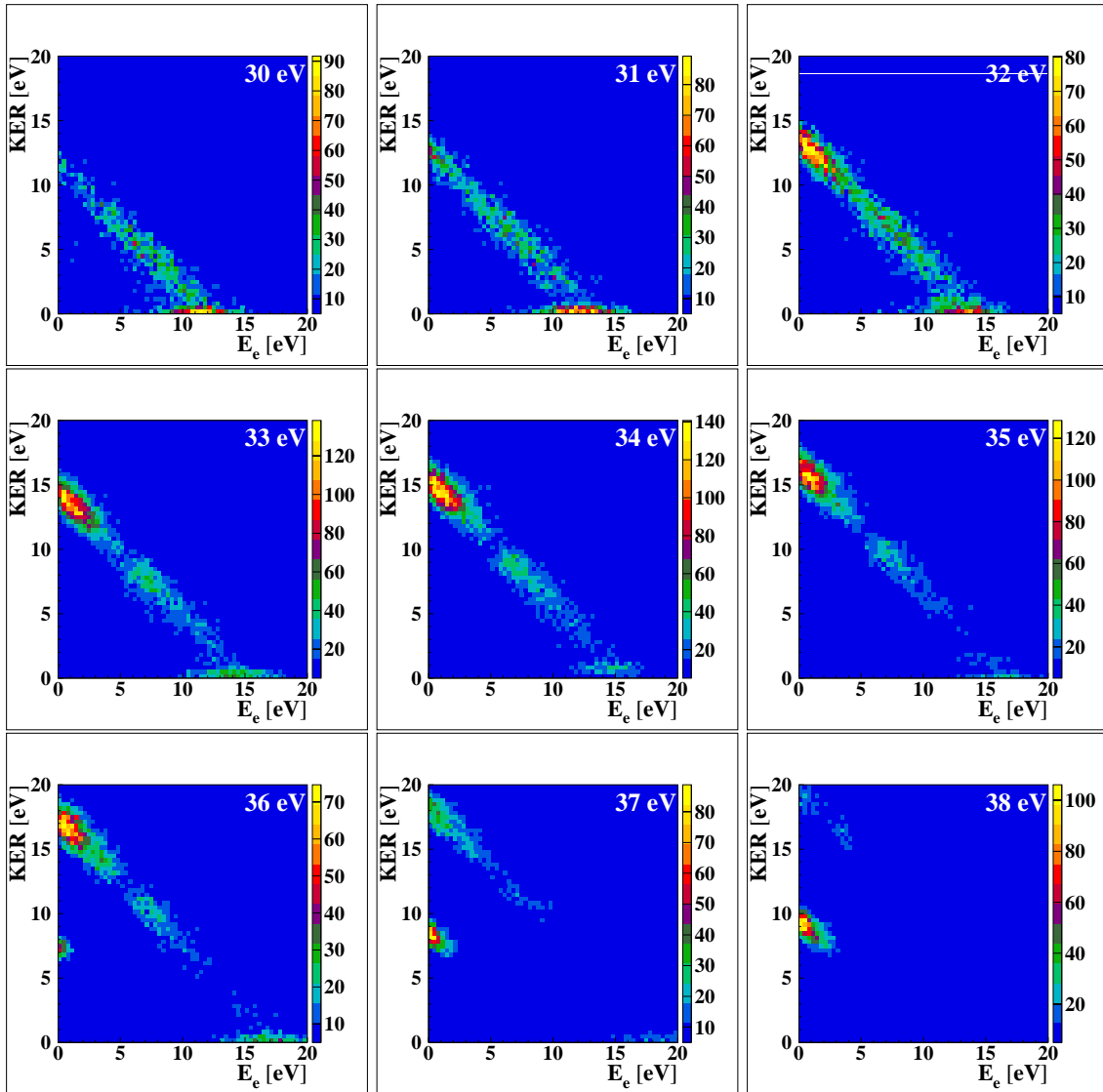
Eine weitere Form der Darstellung der Messdaten ist es, den KER gegen die Elektronenenergie bei einer festen Photonenenergie aufzutragen. Hier entstehen Diagonalen, an deren Intensität man die Aufteilung der Gesamtenergie an Elektron und Kerne direkt ablesen kann. Bis zu einer Photonenenergie von etwa 35 eV sind hier nur Anregungen erkennbar, die in den ersten Endzustand führen. Für den Photonenenergiebereich bis etwa 36 eV fallen insbesondere Intensitäten bei hohem KER auf, die in diesem Bild wieder der direkten Besetzung des  $2p\sigma_u$  Zustands entsprechen. Weiterhin sind besonders beim  $H_2$  Ereignisse mit sehr kleinem KER sowie großer Energie des Elektrons vertreten. Diese sind größtenteils dem auslaufenden Vorgang aus dem  $1s\sigma_g$  Zustand (siehe Kapitel 2.4) zuzuschreiben, aber auch Besetzungen des Q1-Bandes (siehe folgendes Kapitel). Anregungen, die auf den ersten Endzustand führen, verlieren dann sehr rasch an Einfluss, bis sie bei etwa 40 eV verschwinden. Erst bei größeren Energien zeichnet sich eine zweite Diagonale ab, die höheren Anregungen entspricht. Diese lassen sich dann bis zum Einsetzen der Doppelionisation verfolgen (siehe Kapitel 4.5).



**Abbildung 4.5:** Zur Veranschaulichung der möglichen Zustände bei einer bestimmten Photonenenergie ist hier Abb. 4.4 in gleicher Weise wie die Potentialkurven skaliert. Durch einen waagerechten Vergleich der beiden Bilder ist unmittelbar ersichtlich, welche Kurven populiert werden können.

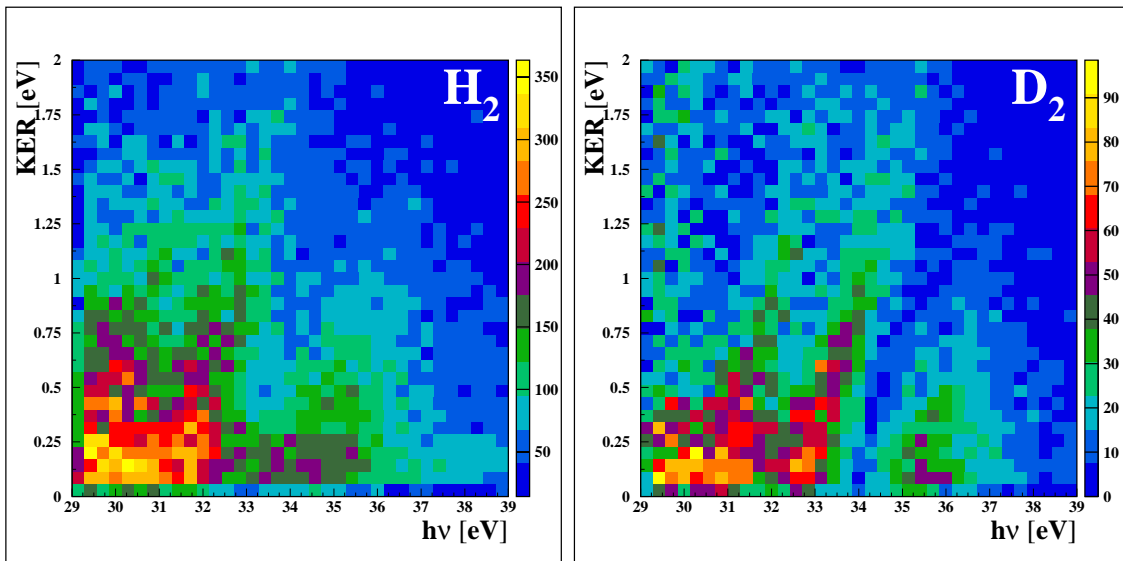


**Abbildung 4.6:** Gleiches Bild wie Abb. 4.4, aufgetrennt in die Endzustände  $n=1$  (links) und höhere Endzustände (rechts). Hier kann man deutlich sehen, dass alle beobachteten Prozesse zur Doppelanregung im ersten Endzustand liegen. Der Schnitt zur Trennung beider Zustände wurde bei einer Potentiellen Energie ( $h\nu - (E_e + KER)$ ) von 24 eV gemacht (siehe Abb. 4.1) (integriert über alle Orientierungen der Molekülachse)



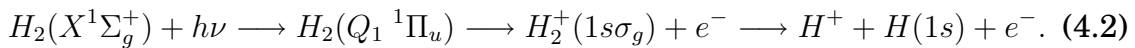
**Abbildung 4.7:** Trägt man den KER gegen die Elektronenenergie auf, so entstehen aufgrund der Energieerhaltung Diagonalen, die sich mit steigender Photonenenergie verschieben ( $D_2$ -Daten). Um ausreichend Statistik zu erhalten wurde hier jeweils 0,5 eV Photonenenergie um den angegebenen Bereich aufintegriert (zudem über alle Orientierungen der Polarisation zur Molekülachse integriert). Die entsprechenden Daten für  $H_2$  befinden sich im Anhang unter Abb. A.4.

### 4.3 Doppelt Angeregte Zustände



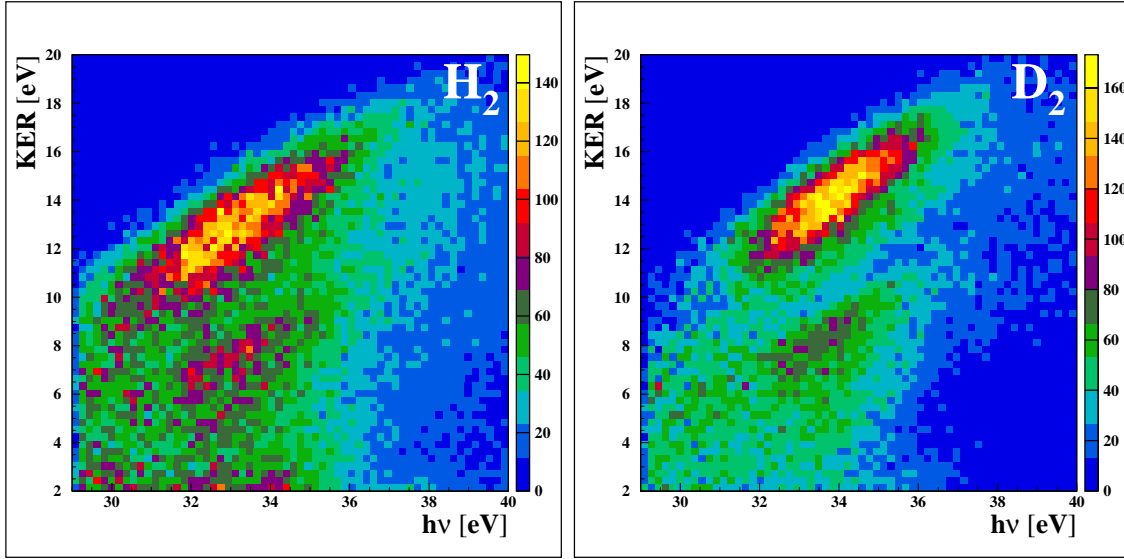
**Abbildung 4.8:** Ausschnitt aus Abb. 4.4 für den Bereich des Q1-Bandes (links  $H_2$ , rechts  $D_2$ ). Hier sind einzelne Linien erkennbar, die sich verschiedenen Anregungszuständen im Q1-Band zuordnen lassen. (Aufintegriert über alle Ausrichtungen der Polarisation zur Molekülachse)

Im Bereich von niedrigem KER bis etwa 2 eV treten in Abb. 4.8 deutliche Strukturen auf. Dort sind einzelne Linien erkennbar, welche mit zunehmender Photonenenergie ansteigen und mit steigendem KER schnell an Intensität verlieren. Der überwiegende Teil der Photonenenergie wird bei diesem Prozess vom Elektron absorbiert. Dies deckt sich gut mit der in Kapitel 2.5 beschriebenen Theorie zur Besetzung der doppelt angeregten Zustände im Q1-Band. Die zugrunde liegende Reaktionsgleichung ist dabei also:



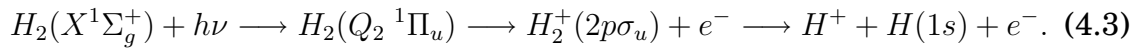
In [San98] wird in der eindimensionalen Darstellung des KER der entsprechende Bereich durch eine Interferenz zwischen resonanten und nicht-resonanten Anteilen der Wellenfunktion beschrieben. Dies konnte hier jedoch nicht beobachtet werden, da bei einer solchen Interferenz senkrechte Lücken in Abb. 4.8 zu sehen sein sollten. Die Abbildung zeigt jedoch die angesprochenen ansteigenden Linien, welche eher auf die Besetzung eines Zustands schließen lassen. Unterhalb eines KER von etwa 0,5 eV überwiegt dann der auslaufende Vorgang aus dem  $1s\sigma_g$  Zustand (Kapitel 2.4), so dass in diesem Bereich eine Unterscheidung von der Anregung auf das Q1-Band kaum möglich ist. Außerdem ist in Abb. 4.8 ein leichter Isotopeneffekt erkennbar: Beim  $H_2$  sind die oben beschriebenen Linien deutlich breiter und außerdem im Gegensatz zum  $D_2$  um ca. 1 eV Photonenenergie verschoben. Dies lässt sich be-

sonders gut an einer ausgeprägten Lücke zwischen zwei Q1-Zuständen beobachten. Beim Deuterium ist diese bei etwa 34 eV, während sie im Wasserstoff bei ca. 33 eV angesiedelt ist. Eine Erklärung für diesen Effekt könnte analog zu dem Versatz der Intensitätsmaxima bei der direkten Besetzung des  $2p\sigma_u$  Zustands gegeben werden. Auch hier setzt die Population beim Deuterium erst bei höheren Photonenenergien ein, was jedoch von Sánchez und Martin gut durch die unterschiedlichen Kernwellenfunktionen beschrieben werden konnte (siehe Abb. 4.16).



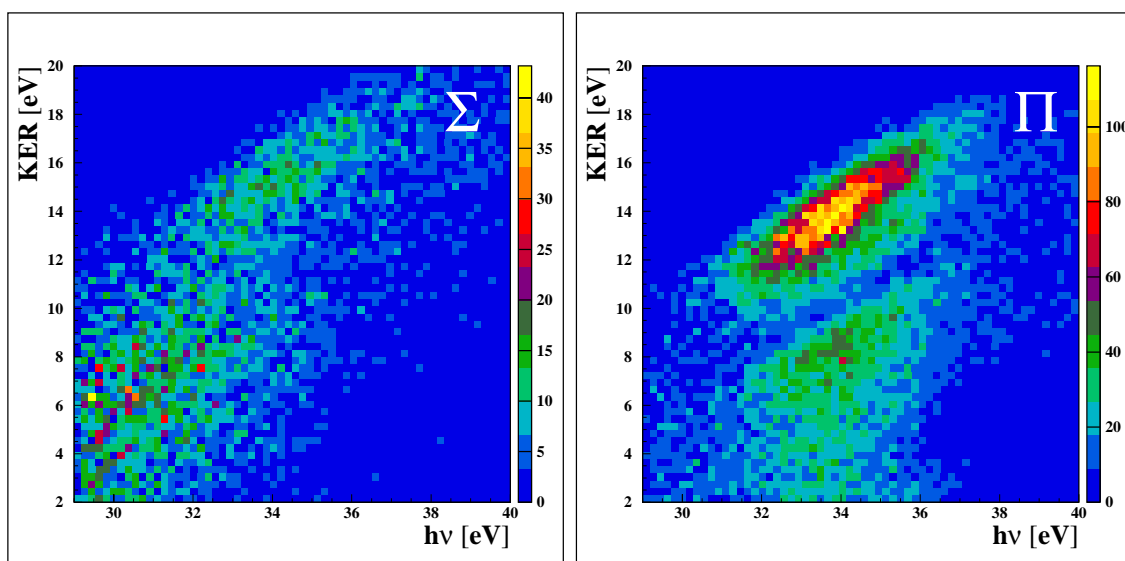
**Abbildung 4.9:** Ausschnitt aus Abb. 4.4 für den Bereich des Q2-Bandes (Aufintegriert über alle Orientierungen der Polarisation zur Molekülachse)

Bei einem KER oberhalb von etwa 10 eV kann man in Abb. 4.9 ein abgegrenztes Feld erkennen, welches durch die direkte Besetzung des  $2p\sigma_u$  Zustands und anschließender Dissoziation auf dieser Kurve erzeugt wird. Direkt darunter deutet sich jedoch eine weitere Kante an, die energetisch durch eine Besetzung des Q2-Bands und anschließenden Sprung auf die  $2p\sigma_u$ -Potentialkurve entstehen kann. Die zu Grunde liegende Reaktion ist in diesem Fall also die folgende:



Besonders deutlich tritt dieser Bereich unter einem  $90^\circ$ -Winkel der Polarisation zur Molekül-Achse auf. Dies deckt sich mit der Theorie, denn die Potentialkurven beider Zustände unterscheiden sich im entsprechenden Bereich (siehe Abb. B.1). Für  $\Pi$ -Zustände gibt es im Q2-Band eine energetisch etwas tiefer liegende Potentialkurve, die sich gut mit der hier beobachteten Kante in Verbindung bringen lässt.





**Abbildung 4.10:** Vergleich des KER bei verschiedenen Ausrichtungen der Polarisation zur Molekül-Achse. Bei einer Ausrichtung von  $90^\circ \pm 30^\circ$  der Polarisation zur Molekülachse ( $\Pi$ -Bedingung) ist eine klare Kante unterhalb des  $2p\sigma_u$ -Zustands erkennbar.

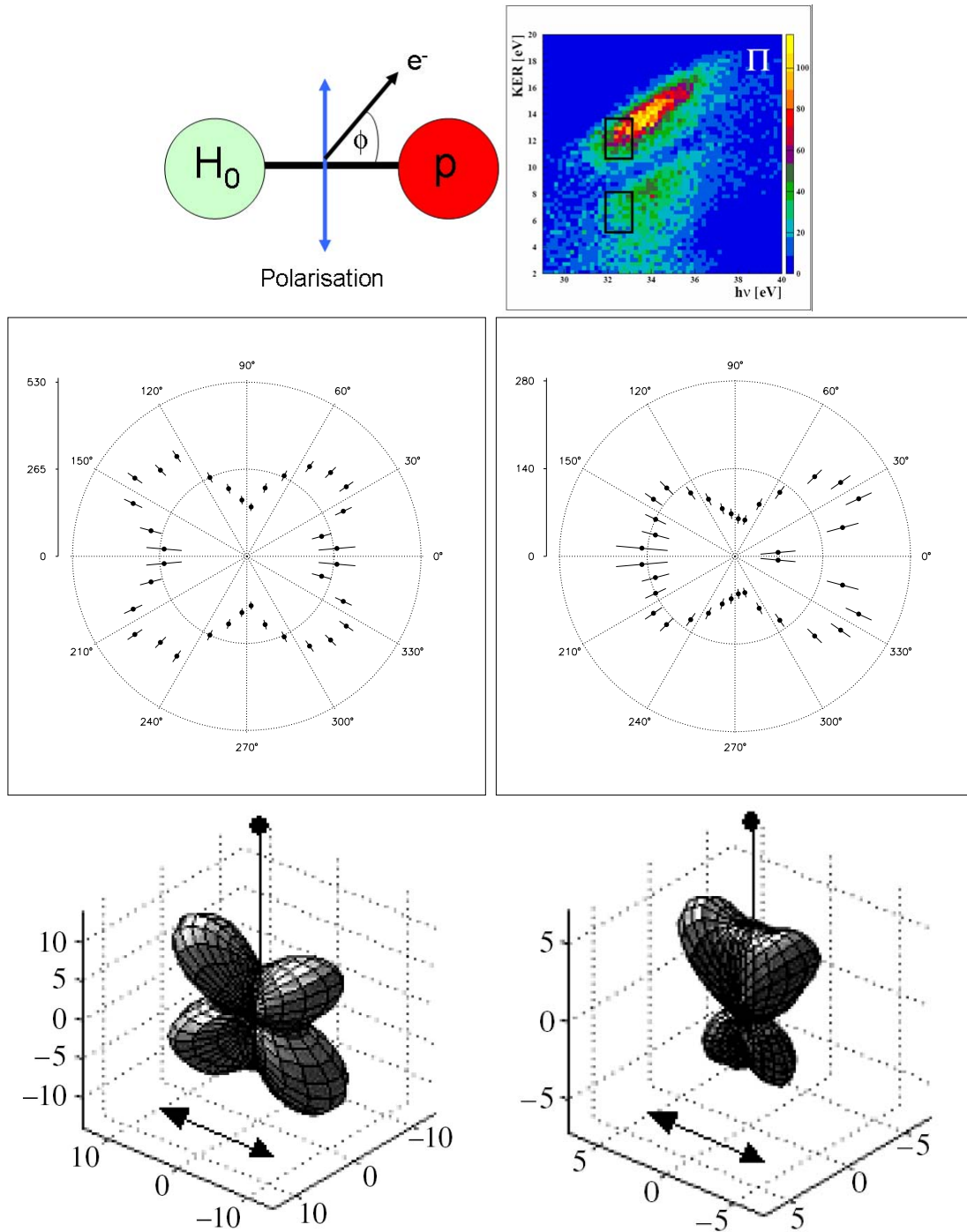
Der Vergleich mit einer  $\Sigma$ -Bedingung (Abb. 4.10) zeigt jedoch deutliche Unterschiede. Hier treten bei wesentlich geringeren Photonenenergien Intensitäten im angesprochenen Bereich auf. Dies deutet eher auf einen autoionisierenden Prozess auf dem Q1-Band hin. Insbesondere ist bei einer  $\Sigma$ -Symmetrie die Population einer energetisch tieferen Potentialkurve im Q1-Band möglich. Daher könnte hier ein Autoionisationsprozess nach Gleichung 4.2 für diese Verteilung des KER verantwortlich sein. Dafür würde auch die, im Gegensatz zu einer  $\Pi$ -Bedingung, deutlich geringe Intensität von Ereignissen im Bereich eines kleinen KER (2 eV) sprechen (vergleiche Abb. A.11 und A.12). Eine  $\Sigma$ -Ausrichtung führt demnach schon bei geringeren Photonenenergien zu einer Doppelanregung im Q2-Band.

Zu den energetisch verschiedenen Bereichen in Abb. 4.9 sind außerdem unterschiedliche Winkelverteilungen (Abb. 4.11) erkennbar. Hier wurde die Elektronenemissionsrichtung im Bezug zur Protonenemissionsrichtung gesetzt. Im KER-Bereich, der einer Anregung auf das Q2-Band entspricht, kann man dabei eine ausgeprägte Asymmetrie beobachten, während sich beim  $2p\sigma_u$  Zustand kein signifikanter Unterschied feststellen lässt, ob das Elektron eher auf der Seite des Ions oder des ungeladenen Atoms entkommt. Sehr ähnliche Verteilungen konnten bereits Lafosse et al. bei einer Photonenenergie von 32,5 eV beobachten. Hier werden die auftretenden asymmetrischen Verteilungen durch den großen internuklearen Abstand erklärt, bei dem die Autoionisation erfolgt. In diesem Bereich kann das System  $H_2$  weder als klassisches Molekül, noch als unabhängige Atome beschrieben werden. Die Dissoziation

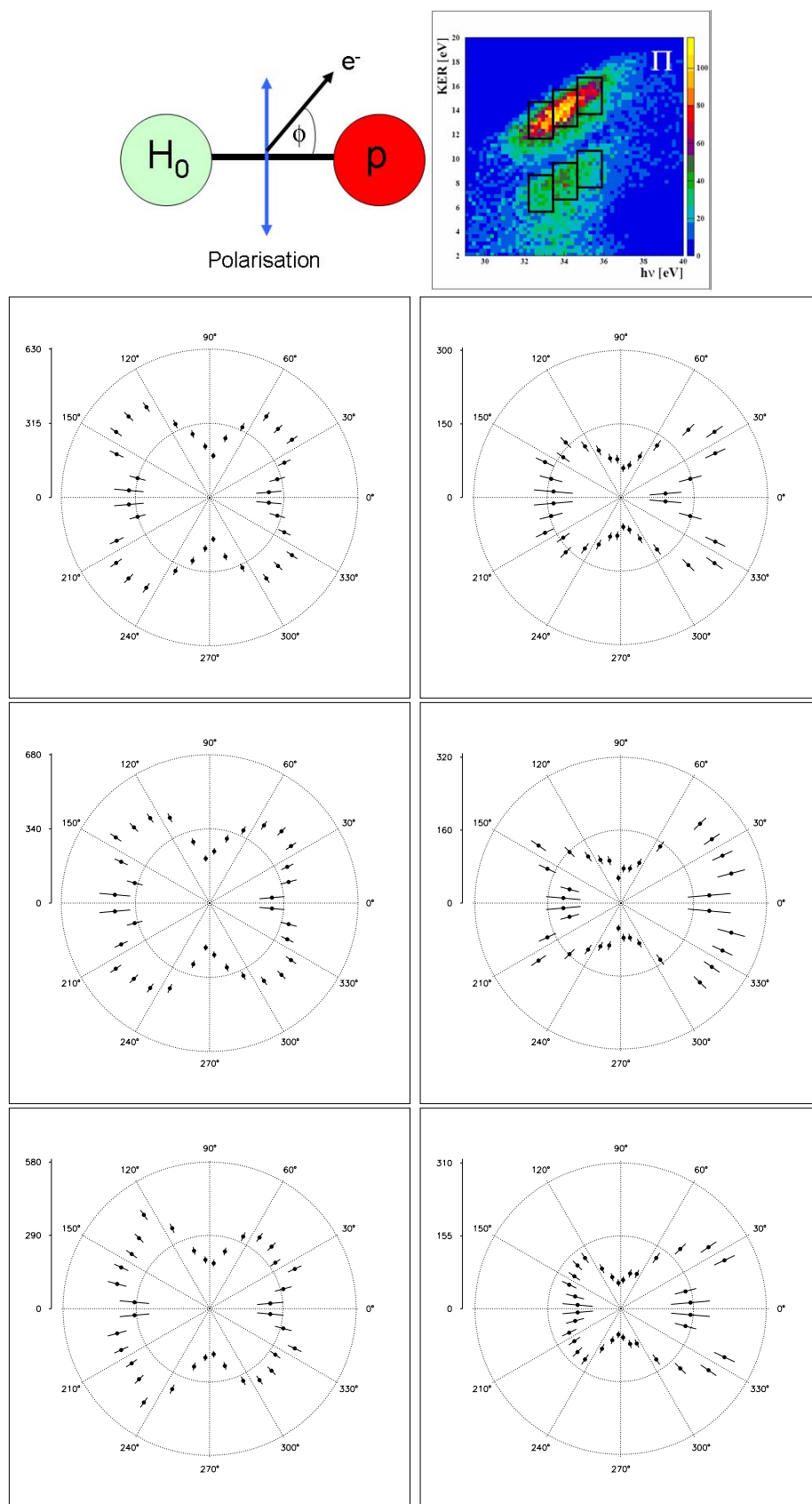
ist demnach also für den Symmetriebruch verantwortlich. Die entsprechenden dreidimensionalen Bilder aus [Laf03] sind zum Vergleich in (Abb.4.11) abgebildet. Eine Asymmetrie in der Winkelverteilung des Photoelektrons konnte ebenfalls im homonuklearen  $O_2$  von Golovin et al. nachgewiesen werden [Gol97]. Hier konnte gezeigt werden, dass, ausgehend von einem angeregten Zustand, das Augerelektron vorzugsweise in Richtung des  $O^+$  Ions emittiert wird. Der Symmetriebruch wird dabei durch eine Streuung des Photoelektrons am dissoziierenden Molekül erklärt.

## 4.4 Unterschiede der beiden Isotope

In fast allen Spektren fällt auf, dass die  $H_2$ -Messdaten ausgeschmierter sind als es beim  $D_2$  der Fall ist. Dies ist auf die breitere Vibrationswellenfunktion im Grundzustand zurückzuführen, was sich dann direkt auf die Breite der angeregten Zustände auswirkt. Beispielsweise wurden in Abb. 4.8 beim Wasserstoff mehr Ereignisse unterhalb eines KER von etwa 0,5 eV detektiert als beim Deuterium. Grund dafür ist ein höherer Anteil von kleinen internuklearen Abständen im Grundzustand. Bei der Anregung auf die  $1s\sigma_g$  Potentialkurve ist nur bei diesen Ereignissen die Energie ausreichend, um das Molekül-ion dissoziieren zu lassen (siehe Kapitel 2.4). Weiterhin fällt der Untergrund beim  $D_2$  etwas geringer aus, was wohl daran liegt, dass sich das schwerere Gas besser mit den verwendeten Turbo-Molekularpumpen abpumpen ließ. Zum anderen ist die Flugzeit der Deuterium-Ionen vollständig von der der Wasserstoff-Ionen getrennt. Dadurch kann der natürlicherweise im Restgas vorhandene Wasserstoff viel besser aus den Daten heraussepariert werden. Einen weiteren Effekt kann man im Korrelationsdiagramm besonders deutlich bei etwa 36 eV Photonenenergie beobachten. In Abb. 4.13 ist beim Deuterium bei einem KER von etwa 12 eV eine ausgeprägte Lücke zu beobachten, während diese beim Wasserstoff nahezu nicht vorhanden ist. Bei einem Vergleich mit dem eindimensionalen Spektrum von Ito et al. kann ein ähnlicher Effekt beobachtet werden. Auch hier existiert beim Deuterium eine stärker ausgeprägte Lücke, als es beim Wasserstoff der Fall ist. Eine Erklärung hierfür sind die unterschiedlichen Zeiten, die beide Isotope aufgrund unterschiedlicher Masse aber gleicher Energie für die Dissoziation benötigen. Es gibt also in den Messdaten starke Hinweise darauf, dass der „Sprung“ vom doppelt angeregten Zustand des Q2-Bands auf die  $2p\pi_u$  Potentialkurve nach einer bestimmten Zeit erfolgt und nicht etwa bei einem festen internuklearen Abstand. Das Deuterium Molekül ist im direkten Vergleich zum Wasserstoff zur gleichen Zeit weniger weit dissoziiert und ruft somit den beobachteten Effekt in einem unterschiedlichen KER hervor. Würde der Übergang bei einem

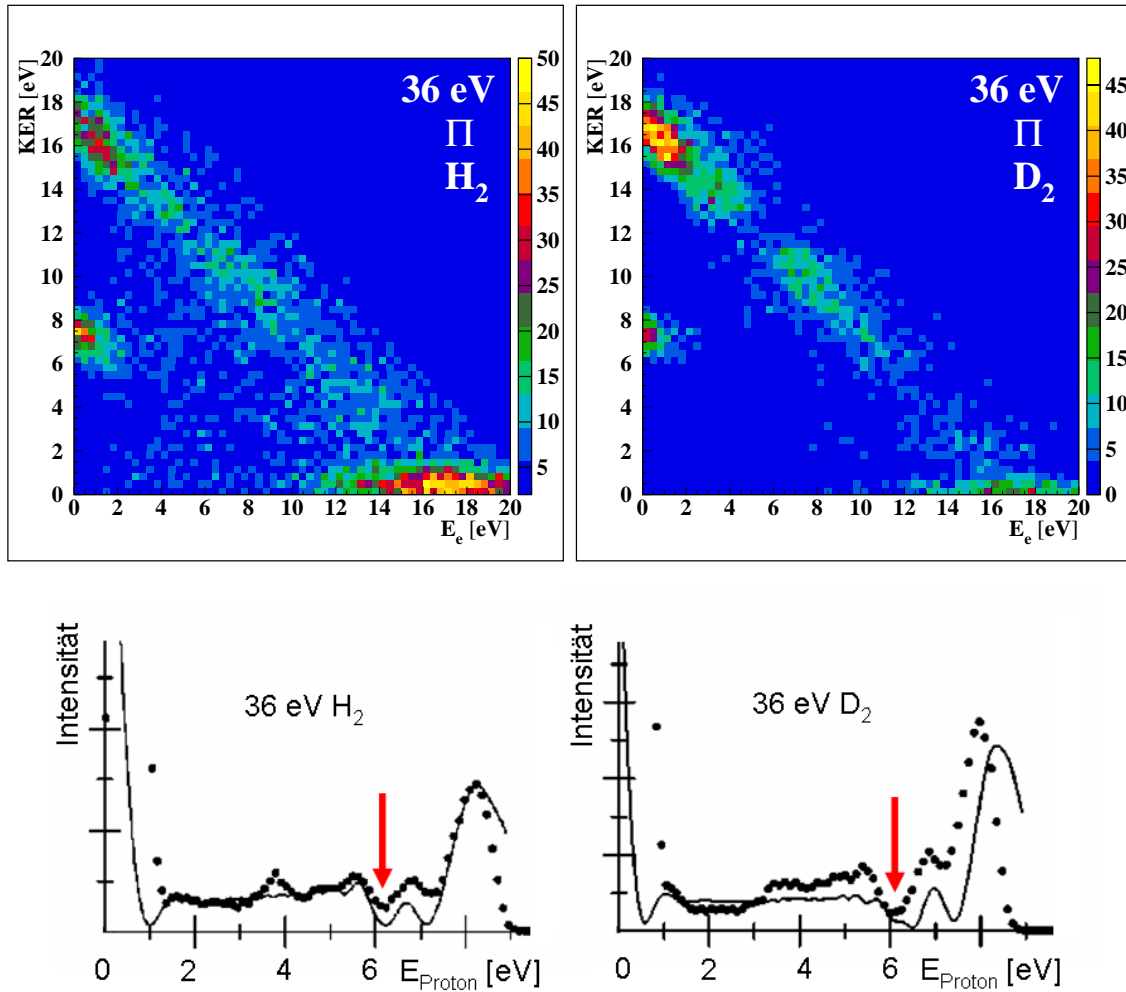


**Abbildung 4.11:** oben: Verschiedene Winkelverteilungen ( $D_2$ ) des Elektrons zur Molekülachse für den Bereich des  $2p\sigma_u$ -Zustands (links) und die Region, welche einer Anregung auf das Q2-Band entspricht (rechts) jeweils bei 32,5 eV (zur Veranschaulichung der beiden Bereiche siehe Spektrum ganz oben rechts, es entspricht Abb. 4.10) Der Polarisationsvektor steht in diesen Bildern, wie ganz oben links skizziert, senkrecht zur Molekülachse (um eine ausreichende Statistik zu erhalten wurde eine Toleranz von  $30^\circ$  um die senkrechte Achse eingeräumt, außerdem wurde über eine Photonenenergie von 32 bis 33 eV gemittelt.) Dazu ein Vergleich mit den Daten von Lafosse et al.[Laf03] (unten). Auch diese Messung wurde bei 32,5 eV mit einer senkrechten Ausrichtung der Polarisation zur Molekülachse durchgeführt. Man kann deutlich die ähnlichen Strukturen in beiden Ergebnissen erkennen.



**Abbildung 4.12:** Winkelverteilungen des  $D_2$  (von oben nach unten: 34, 35 und 36 eV) des Elektrons zur Molekülachse für den Bereich des  $2p\sigma_u$ -Zustands (links) und die Region, welche einer Anregung auf das Q2-Band entspricht (rechts). Das Spektrum ganz oben rechts zeigt die gewählten sechs Bereiche. Der Polarisationsvektor steht in diesen Bildern senkrecht zur Molekülachse (um eine ausreichende Statistik zu erhalten wurde eine Toleranz von  $30^\circ$  um die senkrechte Achse eingeräumt, außerdem wurde über eine Photonenenergie von  $\pm 0,5$  eV gemittelt.) Die Daten für  $H_2$  sind in Abb. A.13 im Anhang zu finden

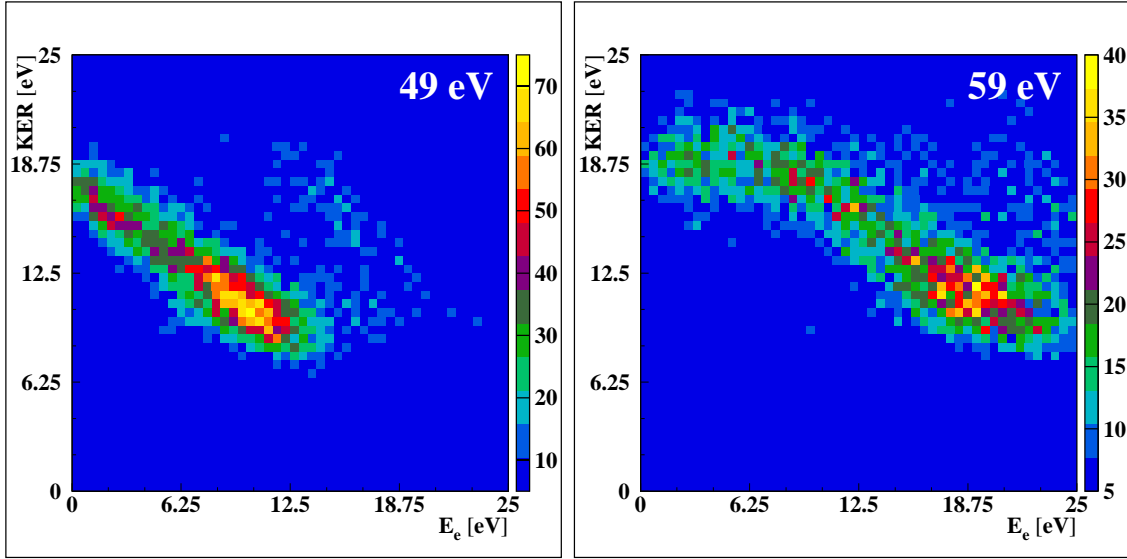
konstanten internuklearem Abstand erfolgen, so müsste kein Unterschied der Isotope im entsprechenden Bereich des KER feststellbar sein.



**Abbildung 4.13:** Unterschied der beiden Isotope bei 36eV Photonenenergie (senkrechte Ausrichtung der Polarisation zur Molekülachse mit  $30^\circ$  Toleranzwinkel, über Photonenenergien von 35,5 bis 36,5 eV integriert). Beim  $D_2$  (rechts) ist bei einem KER von etwa 12 eV eine ausgeprägte Lücke erkennbar (siehe Markierung). Untere Abbildung: Ein Vergleich mit den Daten von Ito et al. [Ito96], auch hier ist diese angesprochene Lücke beim  $D_2$  stärker ausgeprägt als beim  $H_2$ .

## 4.5 Doppel-Ionisation

Ab einer Schwelle der Photonenenergie von 50,6 eV ist es schließlich auch möglich, durch ein einzelnes Photon beide Elektronen aus dem Wasserstoff-Molekül herauszulösen. Dieser Prozess wurde z.B. in [Web] und [Krei] untersucht. Nachdem die beiden Elektronen das Molekül verlassen haben, wirkt auf die Kerne eine unabgeschirmte Coulomb-Kraft, d.h. die beiden Protonen dissoziieren auf einer  $1/r$  Potentialkurve. Daher ergibt sich, abhängig vom internuklearen Abstand, ein maximaler KER, der sich in atomaren Einheiten durch die folgende fundamentale Beziehung ausdrücken lässt:



**Abbildung 4.14:** Während sich in dieser Darstellung unterhalb der Doppel-Ionisations-Schwelle gerade Diagonalen bilden (links), kann man darüber ein abknickendes Verhalten beobachten (rechts). Dies ist durch eine Obergrenze des KER von etwa 22,6 eV zurückzuführen (Bei den Spektren wurde über einen Energiebereich von  $\pm 0,5$  eV um den angegebenen Wert integriert.).

$$KER_{max} = \frac{1}{r_{internuklear}}, \quad (4.4)$$

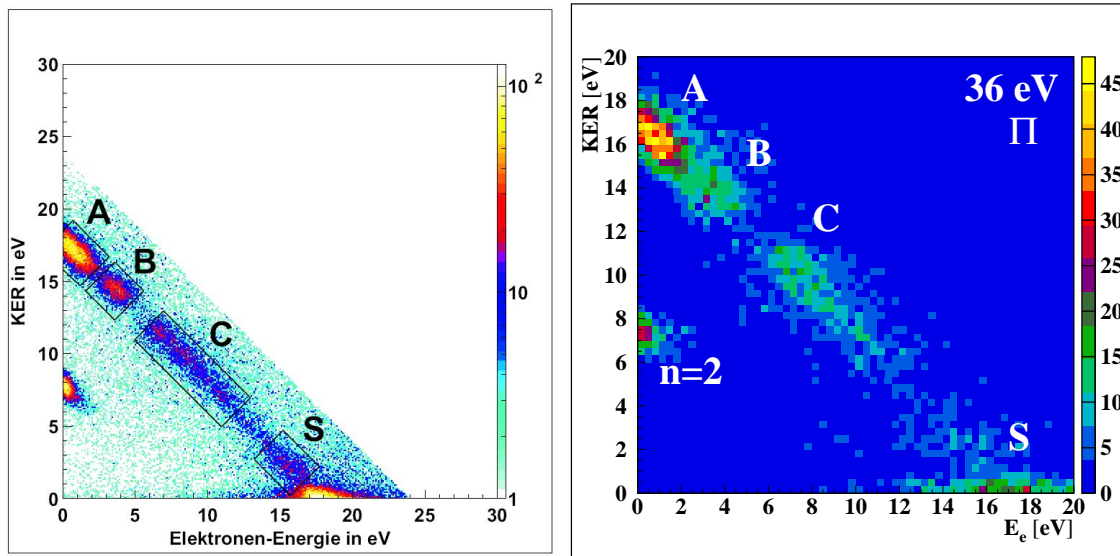
d.h. für den Franck-Condon-Bereich ( $r_i$  etwa 1,2 - 1,7 a.u.) ergibt dies eine Obergrenze für den KER von:

$$KER_{max} \approx 22.6 \text{ eV} \quad (4.5)$$

Im Experiment kann man diesen Prozess direkt aus der Energieverteilung (siehe Abb. 4.14) beobachten. Bei Photonenenergien oberhalb der Schwelle von 50,6 eV beginnen die Diagonalen einzuknicken. d.h. die oben angesprochene Grenze wird sichtbar.

## 4.6 Vergleich der Daten mit vorangegangenen Experimenten

Die Photoionisation von Wasserstoff- und Deuterium-Molekülen wurde bereits in einigen Experimenten zuvor untersucht, allerdings mit anderen Messmethoden. So wurde in allen Veröffentlichungen zu diesem Thema nur bei festen Photonenenergien gemessen, was zwar eine größere Statistik bewirkt, aber das Blickfeld einengt. Ein Vergleich mit diesen Daten ist daher nur bedingt möglich. Um eine aussagekräftige Statistik zu erhalten musste hier in

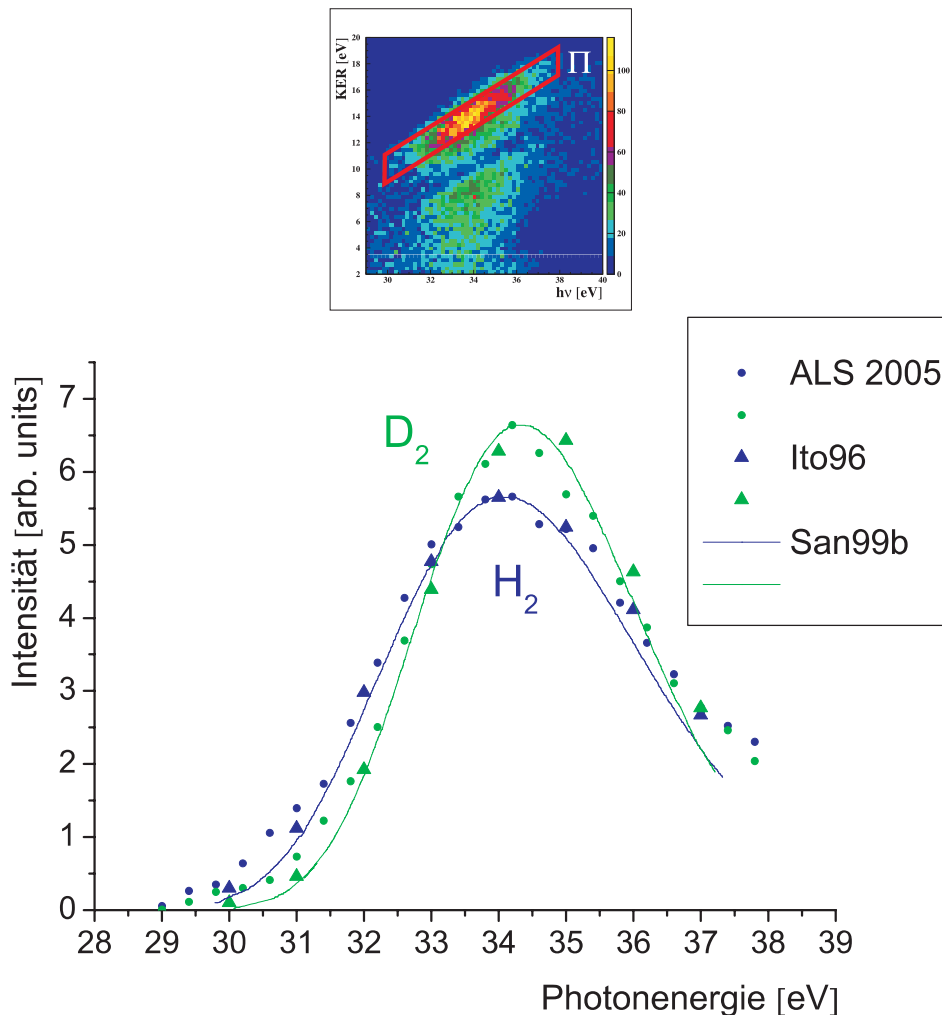


**Abbildung 4.15:** Vergleich der  $D_2$  Daten bei 36 eV mit [Fou] (links). Die in [San99b] beschriebenen Peaks A,B,C,S sind auch in dieser Messung gut erkennbar (Polarisation  $90^\circ$  zur Molekülachse und von 35,5 bis 36,5 eV aufintegriert).

den Spektren über einen Energiebereich (1 eV) aufintegriert werden. Außerdem muss in der Praxis eine Toleranz für die Winkel-Bedingung gesetzt werden, um  $\Sigma$ - und  $\Pi$ -Zustände zu unterscheiden. Diese ist hier  $30^\circ$ , d.h. als  $\Pi$  Zustände werden hier Polarwinkel von  $60^\circ$  bis  $120^\circ$  zur Molekülachse akzeptiert. Feinere Strukturen werden dadurch etwas verschmiert, aber tendenziell stimmen die Werte mit den eindimensionalen KER-Verteilungen von K. Ito et al. überein (siehe Abb. 4.17). Ein weiterer Vergleich ist mit den Daten von L. Foucar möglich, da der experimentelle Aufbau hier nahezu identisch war. Allerdings wurde bei [Fou] mit festen Photonenenergien gemessen, so dass in der direkten Gegenüberstellung eine weit höhere Statistik als bei der abscannden Methode erreicht wurde. Dennoch können auch in diesem Vergleich die in [San99b] beschriebenen Peaks wiedergefunden werden. In Abb. 4.15 sind die beiden Datensätze bei 36 eV gegenübergestellt. Hier sticht vor allem der Bereich von sehr niedrigem KER ( $<2\text{ eV}$ ) hervor. Dieser setzt sich größtenteils aus den Ereignissen zusammen, die das Potentialminimum des  $2s\sigma_g$  Zustands überwinden konnten, aber auch aus der angesprochenen Besetzung des Q1-Bands. Die für diesen Peak S in [San99b] gegebene Interpretation einer Oszillation resonanter und nicht-resonanter Amplituden konnte allerdings, wie in Kapitel 4.3 beschrieben, in diesem Experiment nicht bestätigt werden. In allen bisherigen Experimenten zu diesem Thema konnte bisher Peak A klar gesehen werden ([Ito96], [Laf03], [Lat96]). Dieser lässt sich, ebenso wie Peak B, nach [San99b] relativ eindeutig einer direkten Besetzung des  $2p\sigma_p$  Zustands zuordnen. Peak C resultiert aus der angesprochenen Besetzung

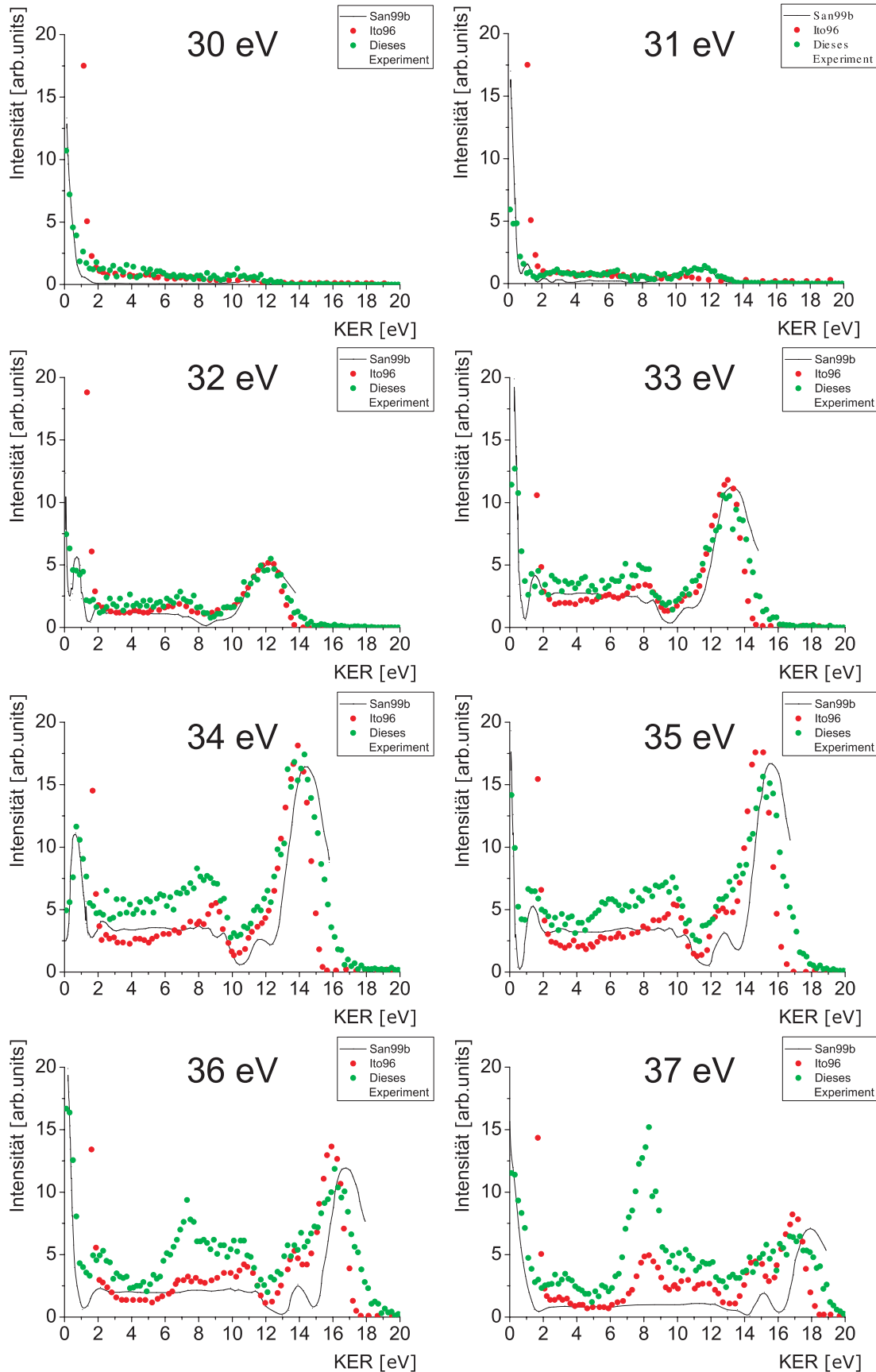


des Q2-Bands entsprechend Gleichung 4.3. Sehr gut lässt sich mit diesem Datensatz die Varianz des Peaks A mit der Photonenenergie verfolgen. In Abb. 4.16 kann eine gute Übereinstimmung sowohl mit den experimentellen Daten von Ito et al. als auch mit der Theorie von Sánchez und Martin beobachtet werden. Hier fällt, wie bereits von Ito et al. vermessen, ein leichter Versatz ( $\approx 0,3$  eV) der Intensitätsmaxima zwischen Wasserstoff und Deuterium auf. Dieser kann jedoch von Sánchez und Martin gut durch die Berücksichtigung unterschiedlicher Kernwellenfunktionen der beiden Isotope reproduziert werden. Ein entsprechender Vergleich für Peak C befindet sich im Anhang unter Abb. A.14. Peak B konnte jedoch aufgrund der Auflösung nicht eindeutig vom sehr viel intensiveren Peak A getrennt werden, daher war dieser Vergleich nicht möglich. Ebenso kann Peak S viel besser anhand von Abb. 4.8 betrachtet werden.



**Abbildung 4.16:** Intensitäten von Peak A (Das obere Spektrum zeigt den ausgewählten Bereich) über die Photonenenergie im Vergleich mit der Theorie aus [San99b] und den Daten aus [Ito96] (senkrechte Ausrichtung der Polarisierung zur Molekülachse mit  $30^\circ$  Toleranzwinkel. Die Intensität wurde auf die Maxima der Theorie aus [San99b] normiert.). Hier ist ein leichter Versatz ( $\approx 0,3$  eV) der Intensitätsmaxima beider Isotope zu beobachten.

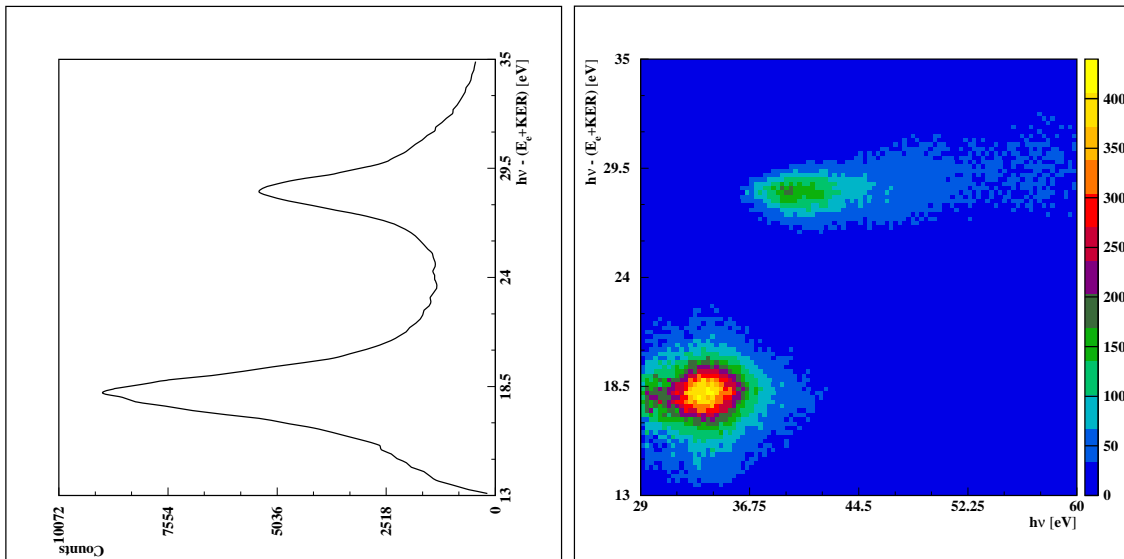




**Abbildung 4.17:** Vergleich der  $D_2$ -Messdaten aus diesem Experiment (grün) mit der Theorie aus [San99b] (schwarze Linie) und den experimentellen Daten aus [Ito96] (rot). Die Polarisation steht hier  $90^\circ$  zur Molekülachse (mit  $30^\circ$  Toleranz zur Senkrechten). Zur Gegenüberstellung wurden die Intensitäten von dieser Messung auf den Peak A normiert. Für eine ausreichende Statistik musste hier wieder  $\pm 0,5$  eV um den angegebenen Wert integriert werden. Dadurch werden jedoch feinere Strukturen verwischt. Bei 36 und 37 eV wird durch dieses Einmischen von höheren Photonenenergien der Peak des  $n=2$  (bei etwa 8 eV KER) außerdem übermäßig verstärkt dargestellt.

## 4.7 Fehlerabschätzung

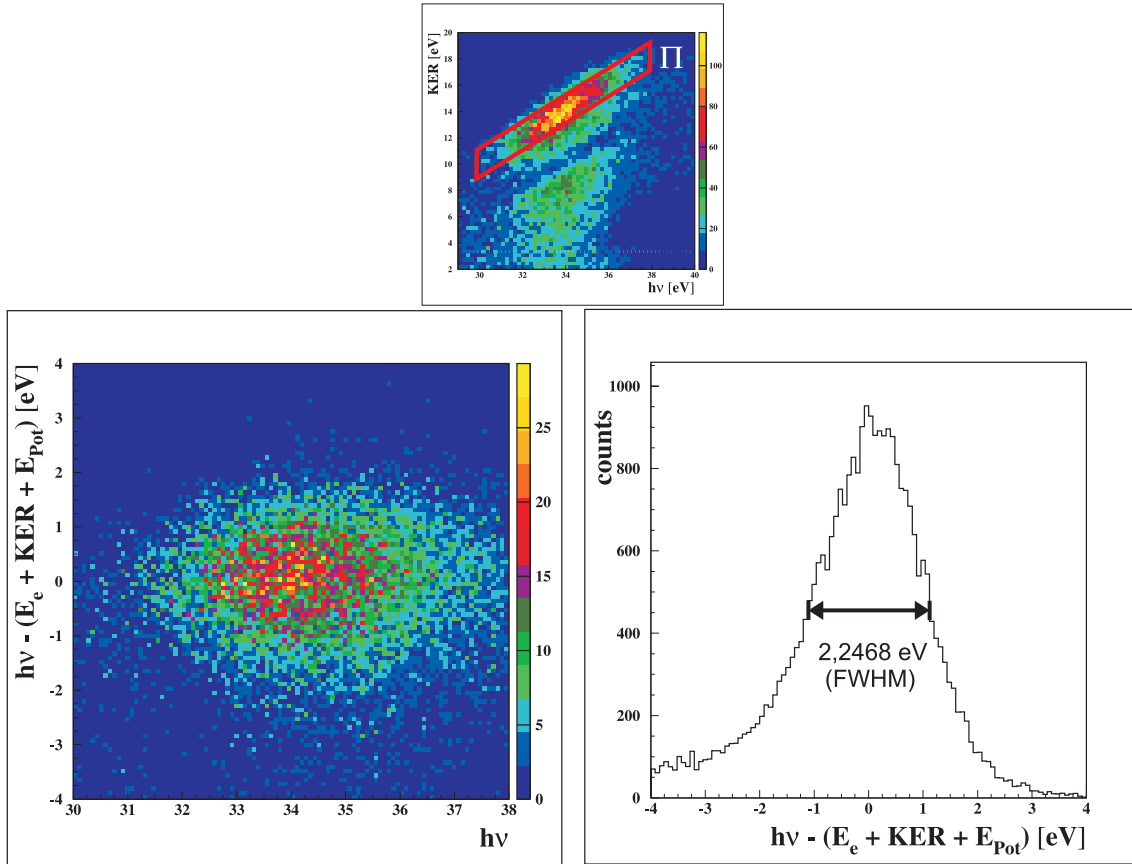
Eine Abschätzung der Auflösung in den Messdaten gelingt am besten durch eine Betrachtung der Energieerhaltung in den Messdaten. Wie bereits beschrieben, ergeben sich die Endzustände aus der Differenz der Photonenenergie, KER und Energie der Elektronen, d.h. die Verteilung um einen bestimmten Endzustand sollte in der Theorie ein scharfer Peak sein. Im Experiment ergibt sich jedoch zwangsläufig eine Verteilung um diesen Wert, aus der man direkt die erzielte Auflösung abschätzen kann. Aus Abbildung 4.18 wird ersichtlich, dass die Auflösung leicht mit der Photonenenergie variiert. Dies ist hauptsächlich dadurch begründet, dass die Auflösung von der Größe des Ionen- und Elektronenimpulses abhängt, und dieser wiederum durch die Physik mit der Photonenenergie verknüpft ist. Im Mittel ergibt sich die Breite der Verteilung FWHM (Full Width Half Maximum) zu etwa 3,3 eV für den ersten Endzustand, und 2,7 eV im zweiten Zustand.



**Abbildung 4.18:** Überprüfung der Energieerhaltung ( $D_2$ ). Aufgetragen ist die potentielle Energie gegen die Photonenenergie (rechts). Das linke Bild ist eine eindimensionale Projektion, aus der sich direkt die Auflösung im Mittel etwa zu 3 eV (FWHM) abschätzen lässt.

Bei dieser Berechnung fließt jedoch immer noch einiger Untergrund mit ein. Dieser Effekt kann durch eine isolierte Betrachtung des intensiven  $2p\sigma_u$ -Zustands reduziert werden (siehe Abb. 4.19). Durch eine entsprechende Auswahl kommt hier der Untergrund relativ zu den echten Ereignissen kaum zum Tragen. Somit ergibt sich eine Breite von etwa 2,3 eV (FWHM). Dies sind größere Werte als bei vorangegangenen Messungen [Fou], was wohl im Wesentlichen auf die verschiedene Auslese-Elektronik zurückzuführen ist. Durch eine Auswertung der Flugzeiten mittels eines ADC (Analog-to-Digital-

Converter) zusätzlich zum verwendeten TDC (Time-to-Digital-Converter) hätte die Auflösung in Flugzeit-Richtung noch verbessert werden können.



**Abbildung 4.19:** Abschätzung der Auflösung für den  $2p\sigma_u$ -Zustand. Aus der Energieerhaltung (links) ergibt sich hier ein Auflösungsvermögen von etwa 2,3 [eV]. Das obere Spektrum zeigt den ausgewählten Bereich

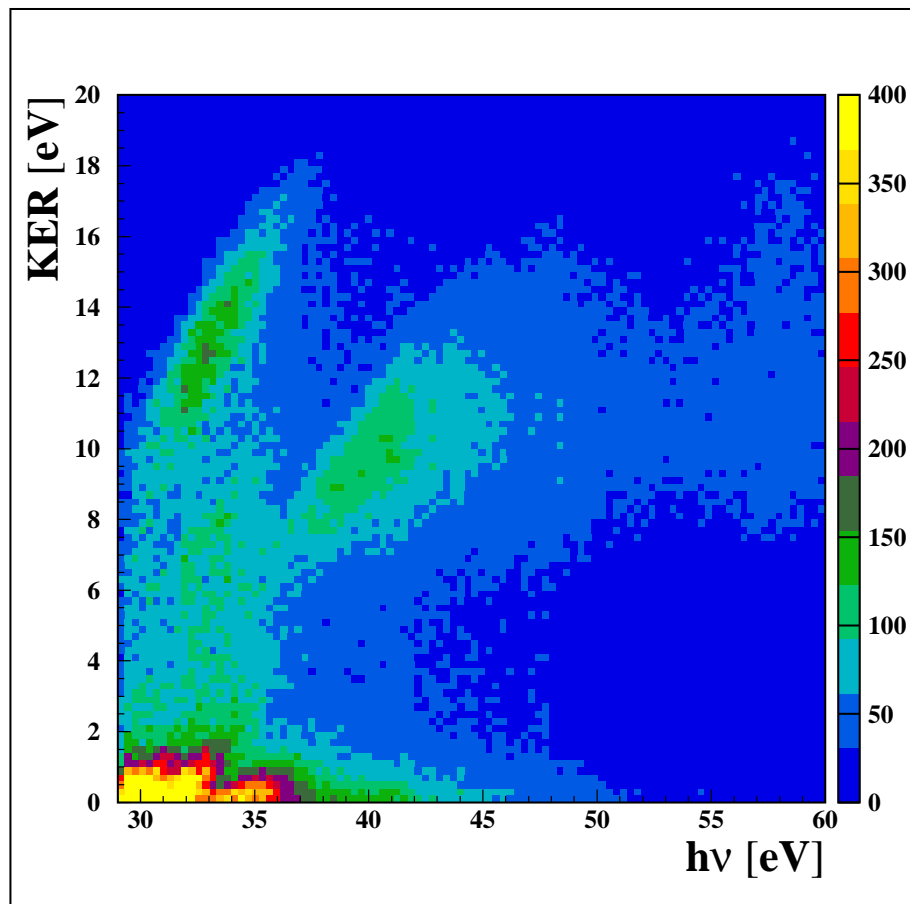


## 5. Zusammenfassung und Ausblick

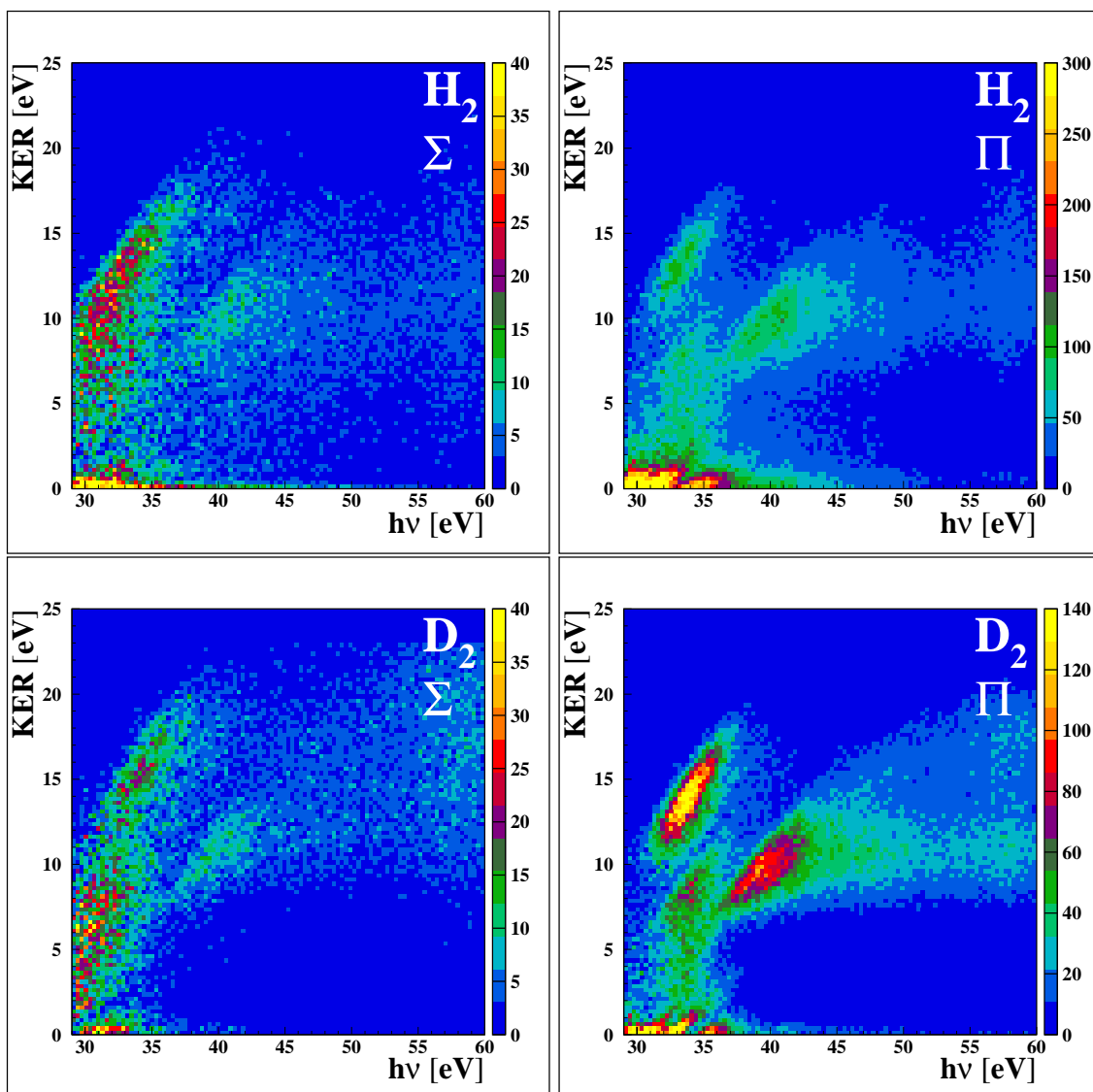
In dieser Arbeit wurden ionisierende Prozesse in Wasserstoff- und Deuterium-Molekülen untersucht. Das Ziel war es dabei insbesondere, doppelt angeregte Zustände näher zu betrachten, d.h. Prozesse, bei denen mit einem UV-Photon beide Elektronen des  $H_2$  angeregt werden. Das Molekül zerfällt dann schließlich in ein angeregtes Atom sowie ein Proton und ein Elektron. Diese Doppelanregung konnte in den Messdaten identifiziert werden. Durch die Art der Messung war es möglich, einen umfassenden Überblick über den Photonenenergiebereich von 29 bis 60 eV zu erhalten (siehe Abb. 4.4). Somit konnte die Dynamik verschiedener Prozesse mit sich ändernder Photonenenergie analysiert werden. Es konnte die Einfach-Ionisation vom Einsetzen bis hin zur Doppel-Ionisation beobachtet werden. Zwischen 29 und 38 eV traten dabei Anregungen auf das Q1- und Q2-Band auf. Insbesondere für einen  $KER < 2$  eV konnten interessante Strukturen aufgelöst werden, die bei bisherigen Experimenten nur eindimensional, d.h. ohne die Varianz der Photonenenergie, betrachtet werden konnten. Eine Gegenüberstellung der beiden Isotope  $H_2$  und  $D_2$  zeigte zahlreiche Unterschiede bei der Autoionisation auf. Für den Bereich des KER, der einer Anregung auf das Q2-Band entspricht, konnten außerdem Winkelverteilungen erstellt werden und mit Verteilungen verglichen werden, die aus der direkten Besetzung des ( $2p\sigma_u$ ) Zustands resultieren. Dabei wurde für beide Isotope eine Asymmetrie beobachtet. Für höhere Photonenenergien lagen schließlich die Endzustände zu dicht beieinander, um aufgelöst zu werden. Doppelanregungen auf das Q3- und Q4-Band konnten daher hier nicht explizit beobachtet werden.

Für künftige Messungen wäre es sicher interessant, das Q1-Band mit einem speziell darauf abgestimmten Spektrometer im entsprechenden Energiebereich genauer zu studieren. So könnten die energetischen Strukturen dieser niederenergetischen Protonen besser aufgelöst und somit der Kontrast zur Besetzung des  $1s\sigma_g$  Zustands erhöht werden. Außerdem wäre es von Interesse auch Photonenenergien unterhalb von 29 eV zu betrachten, was jedoch an Beamline 9.3.2 der ALS nicht möglich war. Ebenso wäre natürlich der höhere Photonenfluss einer Undulator-Beamline wünschenswert, um eine bessere Statistik zu erhalten. Hier konnte gezeigt werden, dass im Energiebereich, in welchem Anregungen auf das Q3- und Q4-Band möglich sind, nur Intensitäten in höheren Endzuständen ( $n \geq 2$ ) auftreten. Um eventuelle Strukturen in diesem Bereich zu studieren ist ein jedoch ein höher auflösendes Spektrometer notwendig. Dies könnte z.B. durch größere MCP realisiert werden.

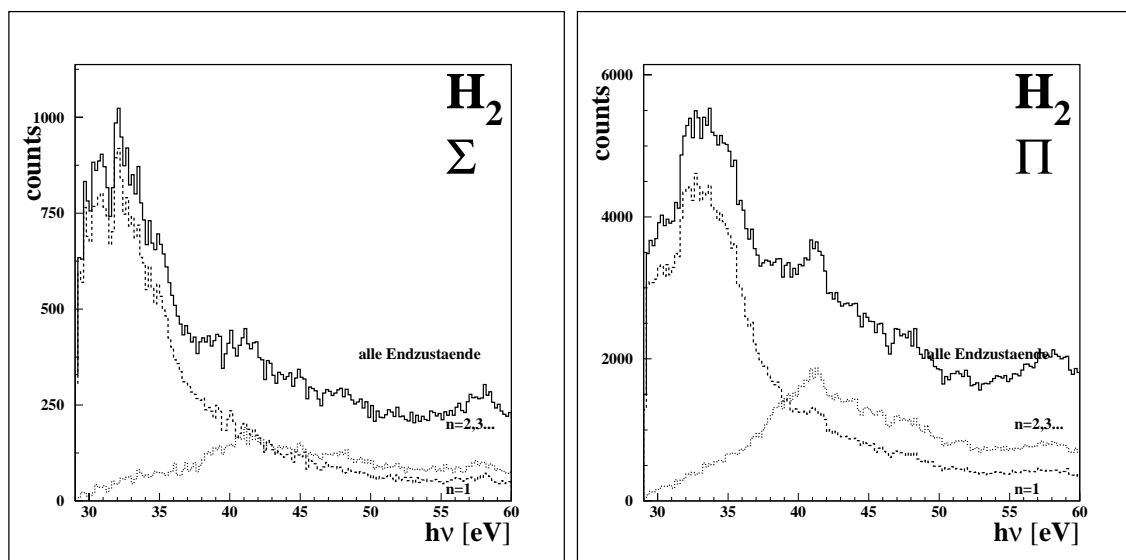
## A. Weitere Spektren



**Abbildung A.1:** KER Spektrum mit  $H_2$  Daten. Aufgetragen ist der Kinetic Energy Release (KER) gegen die Photonenenergie(integriert über alle Orientierungen der Molekülachse und alle Endzustände).

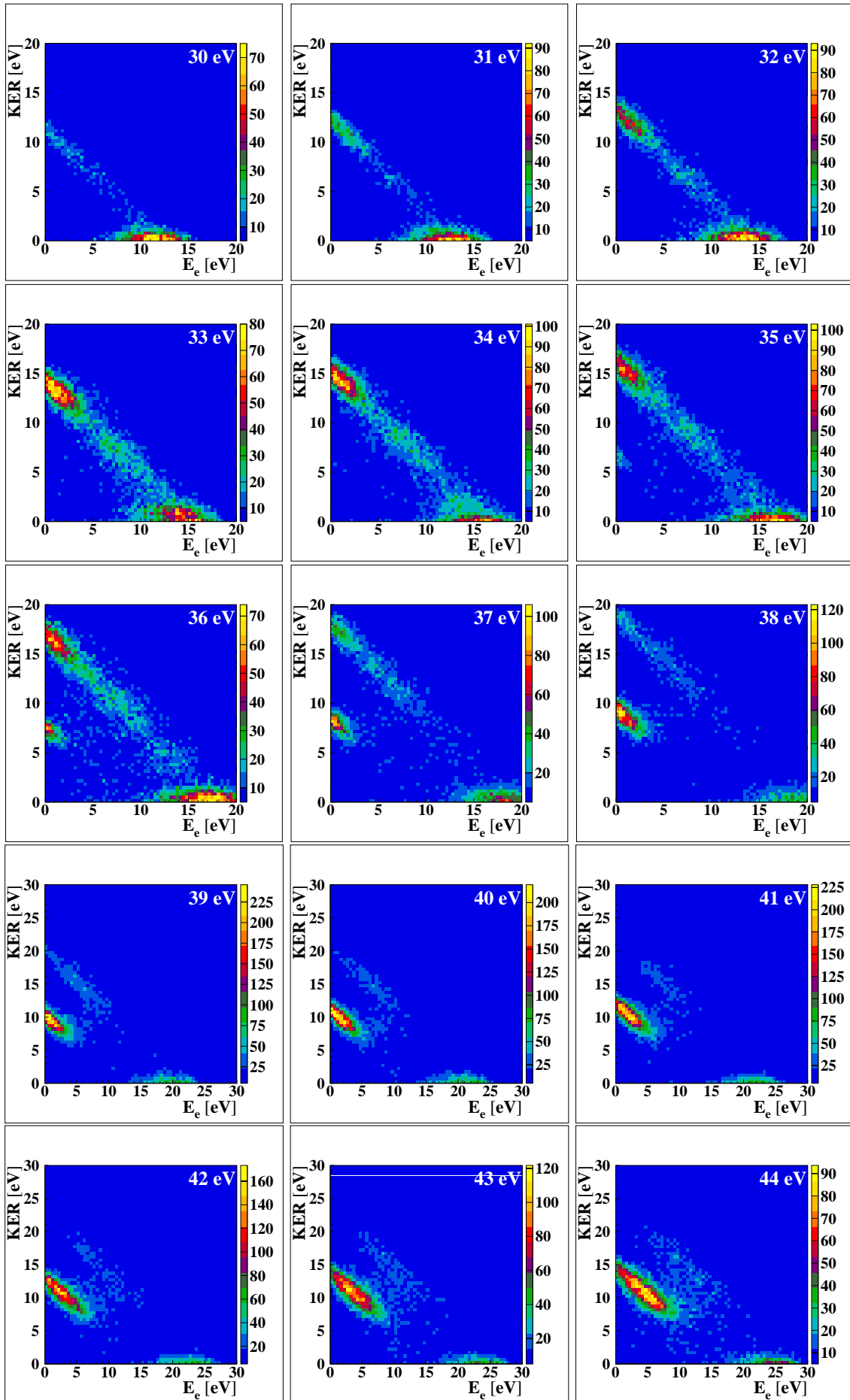


**Abbildung A.2:** KER Spektren für verschiedene Ausrichtungen der Molekülachse zur Polarisation (Toleranzwinkel zur parallelen bzw. senkrechten Ausrichtung ist  $\pm 30^\circ$ ).

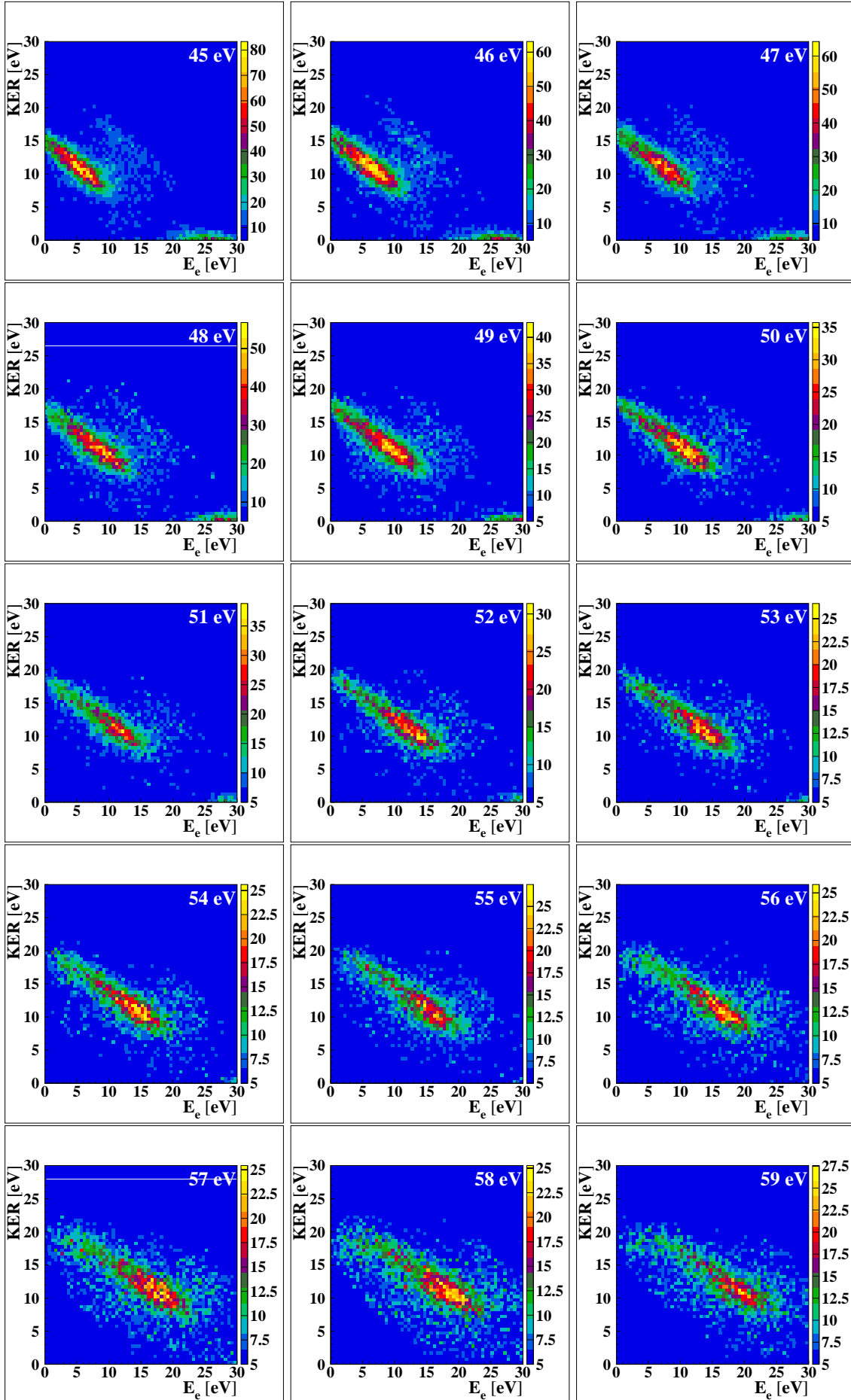


**Abbildung A.3:** relativer Wirkungsquerschnitt aufgetrennt in die verschiedenen Endzustände und Ausrichtungen zur Molekülachse (Toleranzwinkel zur parallelen bzw. senkrechten Ausrichtung ist  $\pm 30^\circ$ ).

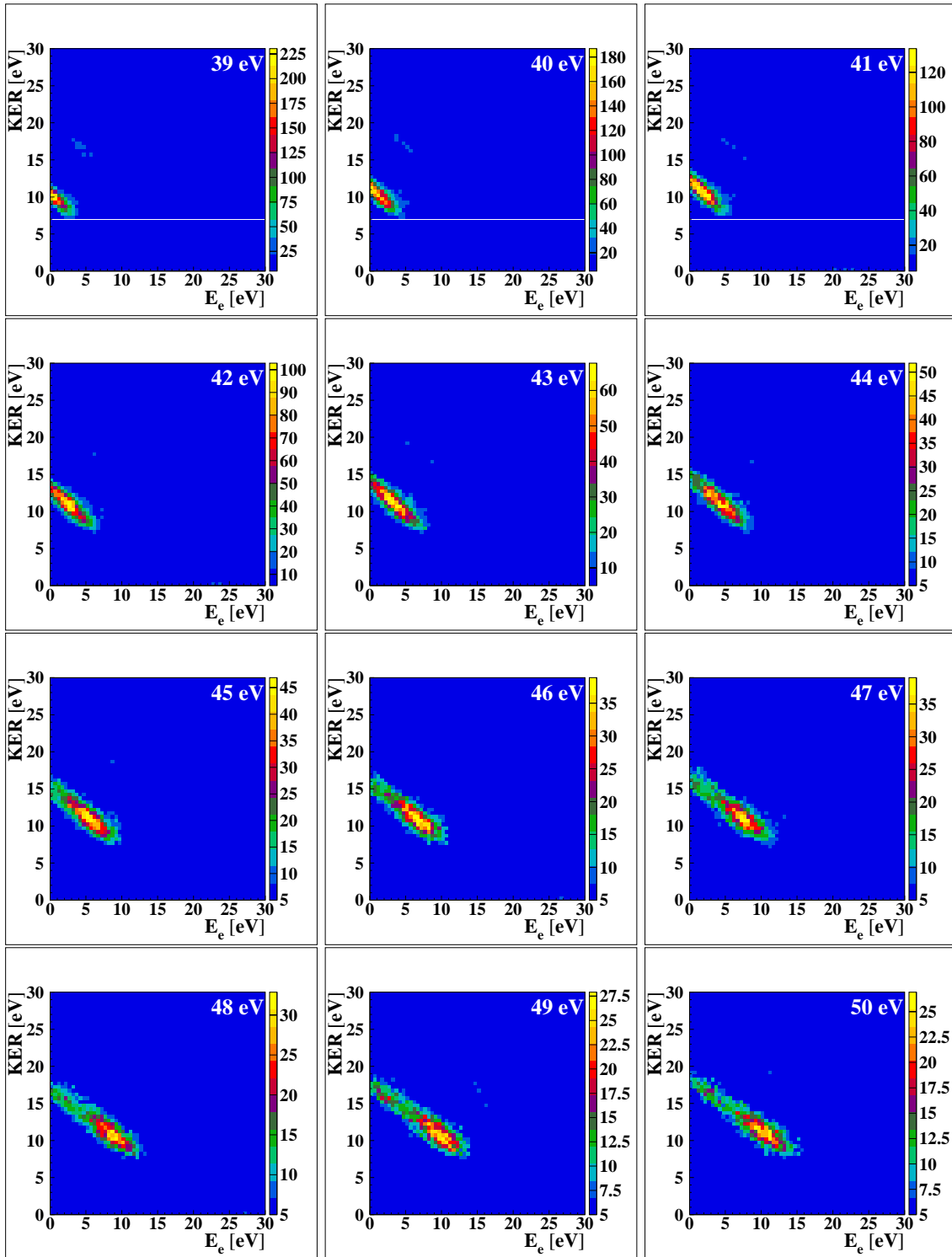




**Abbildung A.4:** Korrelationsdiagramme aus KER und Elektronenenergie mit  $H_2$  Daten (ab 39 eV wurde die Skala verändert). Für eine aussagekräftige Statistik wurde jeweils  $\pm 0,5$  eV um die angegebene Photonenenergie aufintegriert.



**Abbildung A.5:** Korrelationsdiagramme aus KER und Elektronenenergiemit  $H_2$  Daten für Photonenenergien von 45-59 eV. Für eine aussagekräftige Statistik wurde jeweils  $\pm 0,5$  eV um die angegebene Photonenenergie aufintegriert.



**Abbildung A.6:** Korrelationsdiagramme aus KER und Elektronenenergie mit  $D_2$  Daten für Photonenenergien von 39-59 eV. Für eine aussagekräftige Statistik wurde jeweils  $\pm 0,5$  eV um die angegebene Photonenenergie aufintegriert.

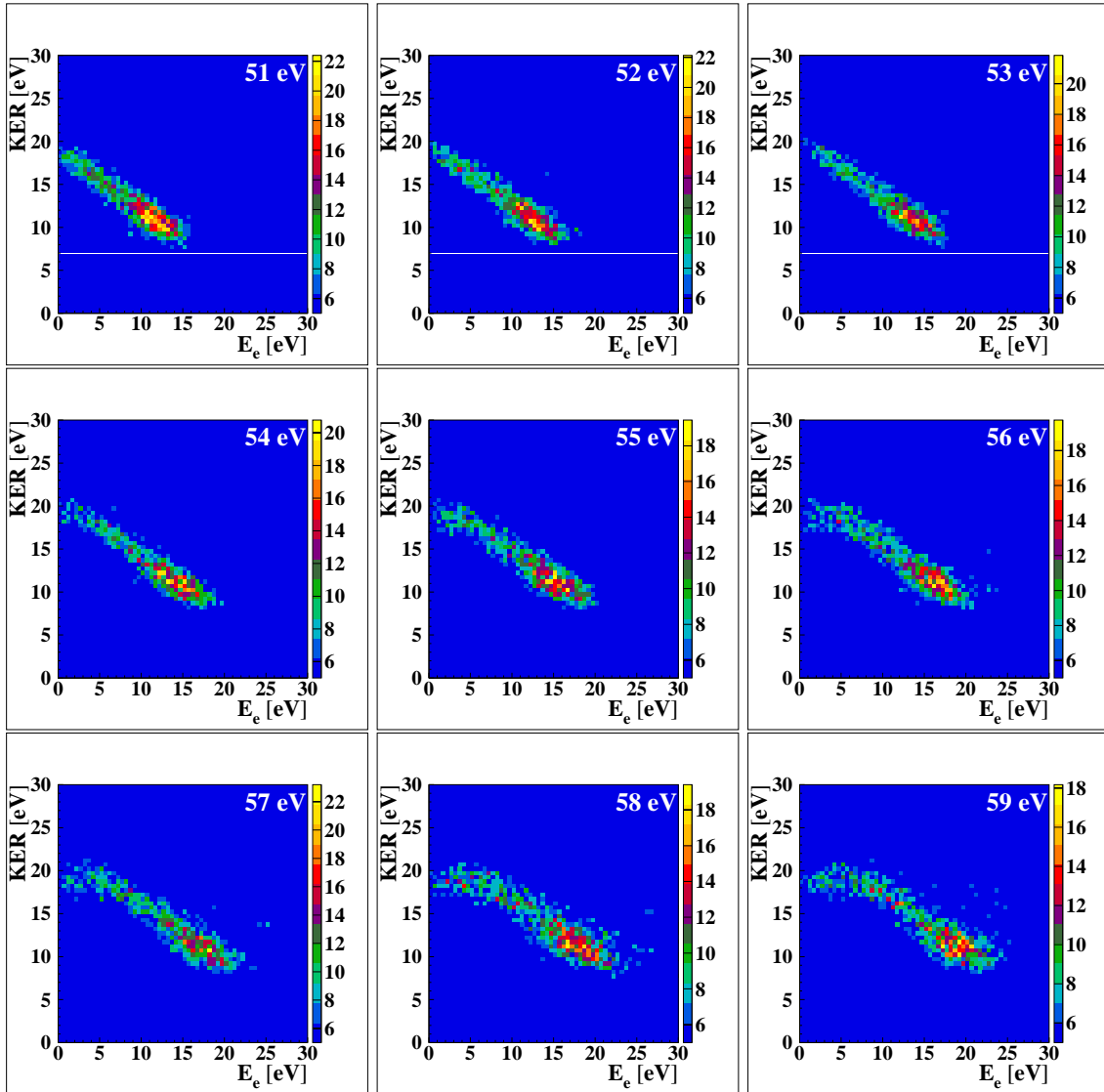
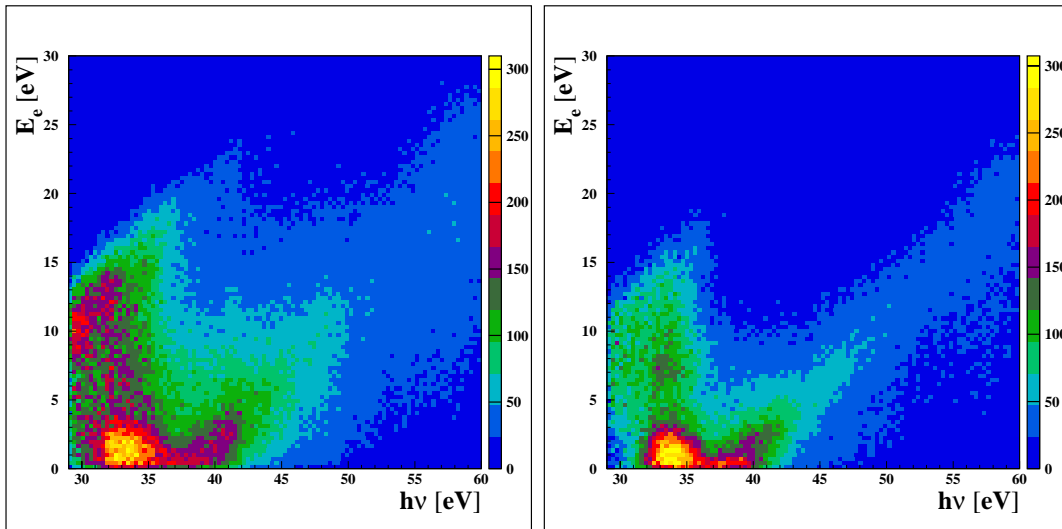
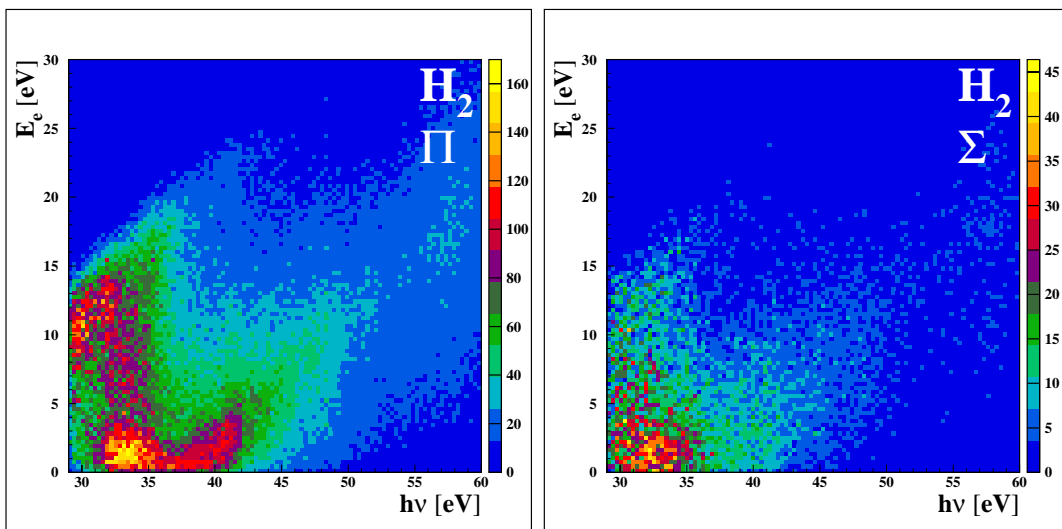


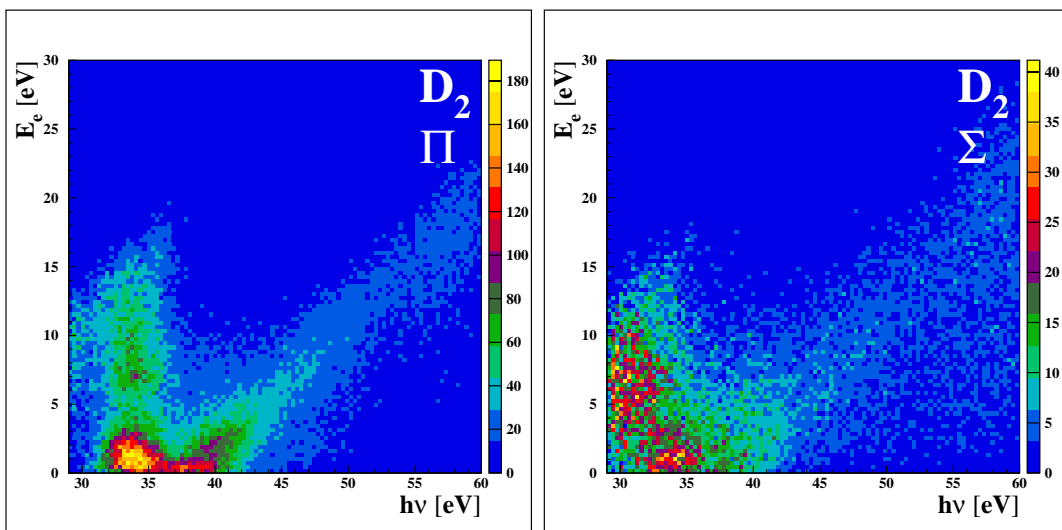
Abbildung A.7: Fortsetzung von Abb. A.6



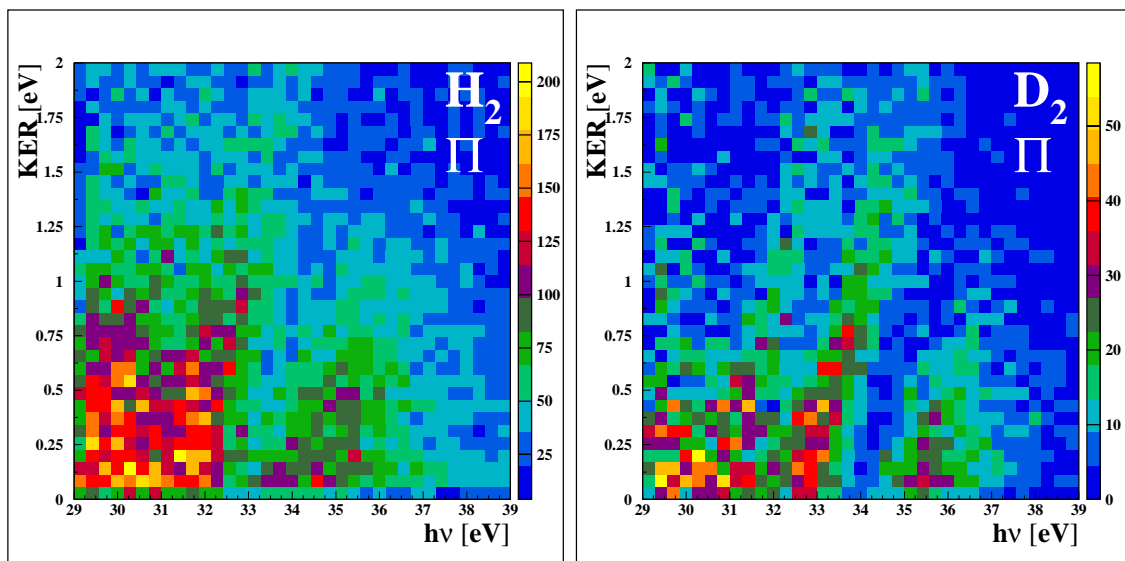
**Abbildung A.8:** Elektronenspektrum (links  $H_2$ , rechts  $D_2$ ) aufintegriert über alle Ausrichtungen der Molekülachse zur Polarisation.



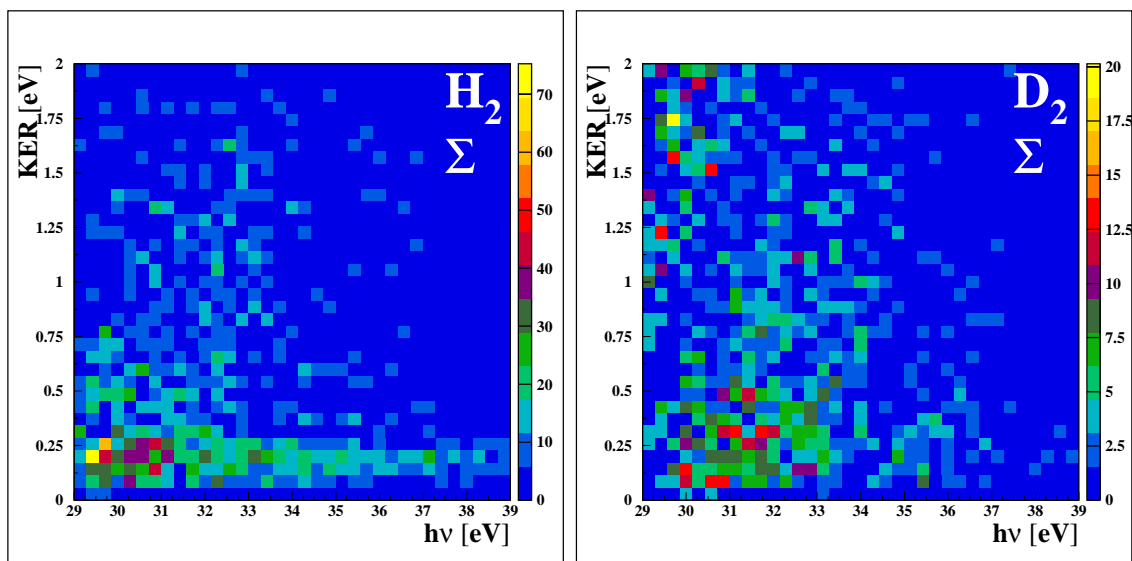
**Abbildung A.9:** Elektronenspektrum des  $H_2$  für verschiedene Ausrichtungen der Molekülachse (jeweils mit  $30^\circ$  Toleranz um die angegebene Achse).



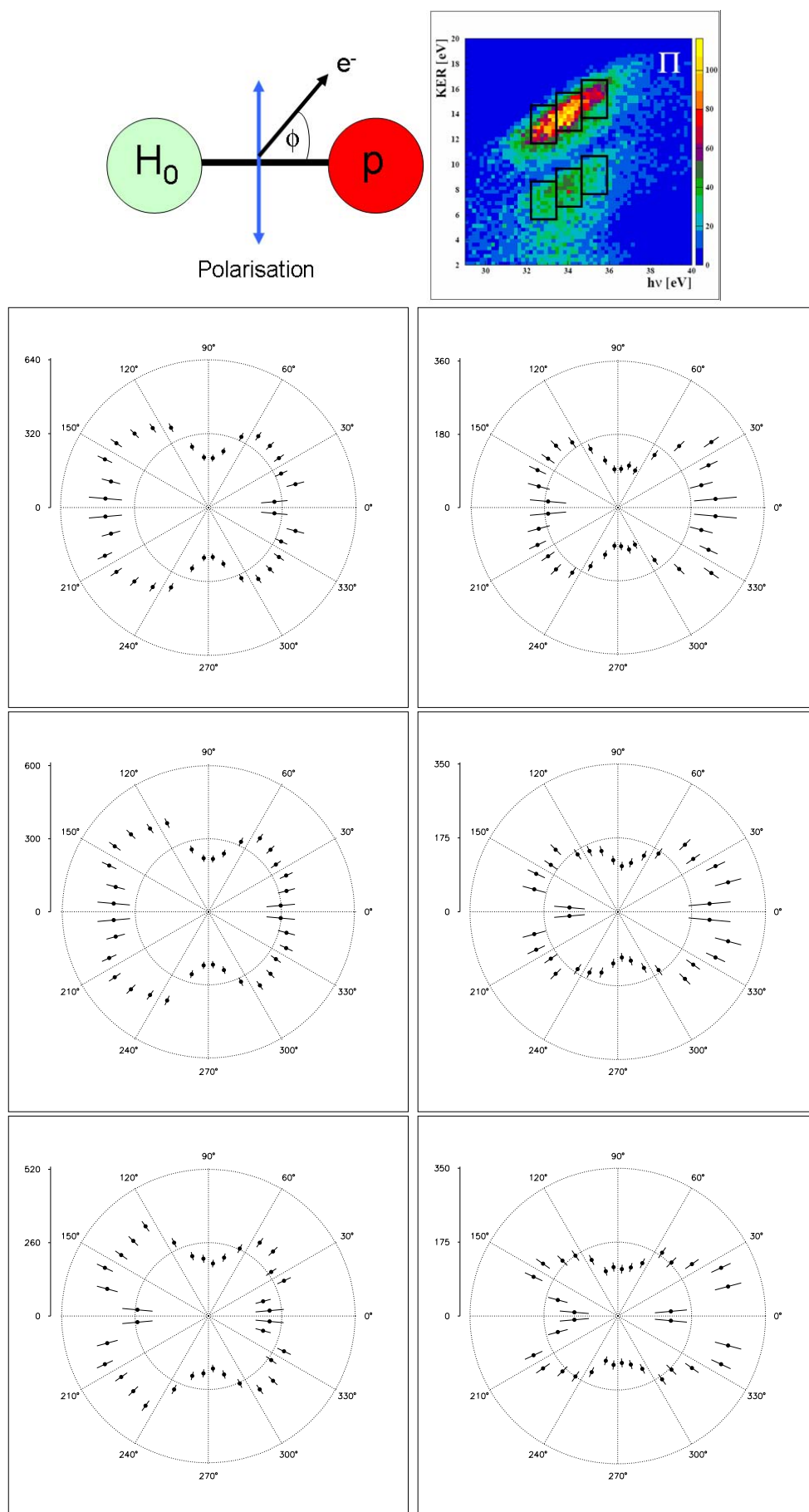
**Abbildung A.10:** Elektronenspektrum des  $D_2$  für verschiedene Ausrichtungen der Molekülachse (jeweils mit  $30^\circ$  Toleranz um die angegebene Achse).



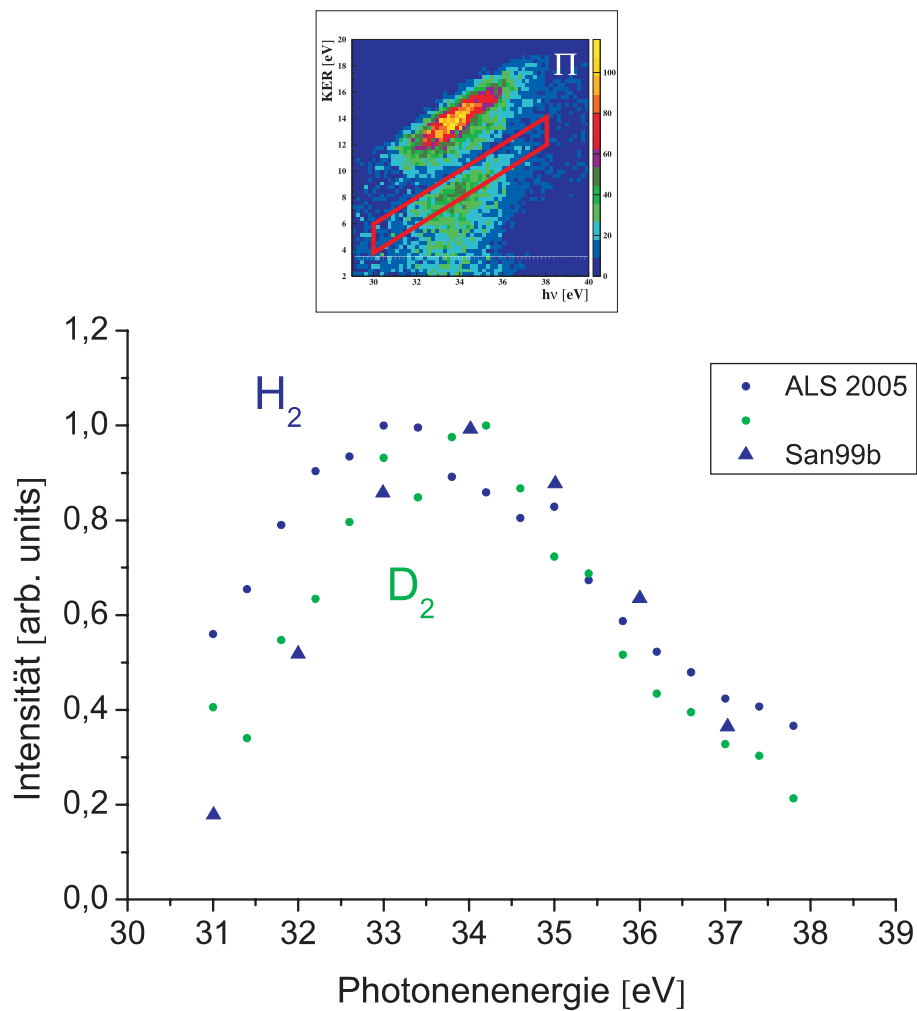
**Abbildung A.11:** Bereich der Anregungen auf das Q1-Band für eine Ausrichtung der Polarisation von  $90^\circ$  zur Molekülachse (jeweils mit  $30^\circ$  Toleranz um die angegebene Achse).



**Abbildung A.12:** Bereich der Anregungen auf das Q1-Band für eine Ausrichtung der Polarisation von  $0^\circ$  zur Molekülachse (jeweils mit  $30^\circ$  Toleranz um die angegebene Achse).

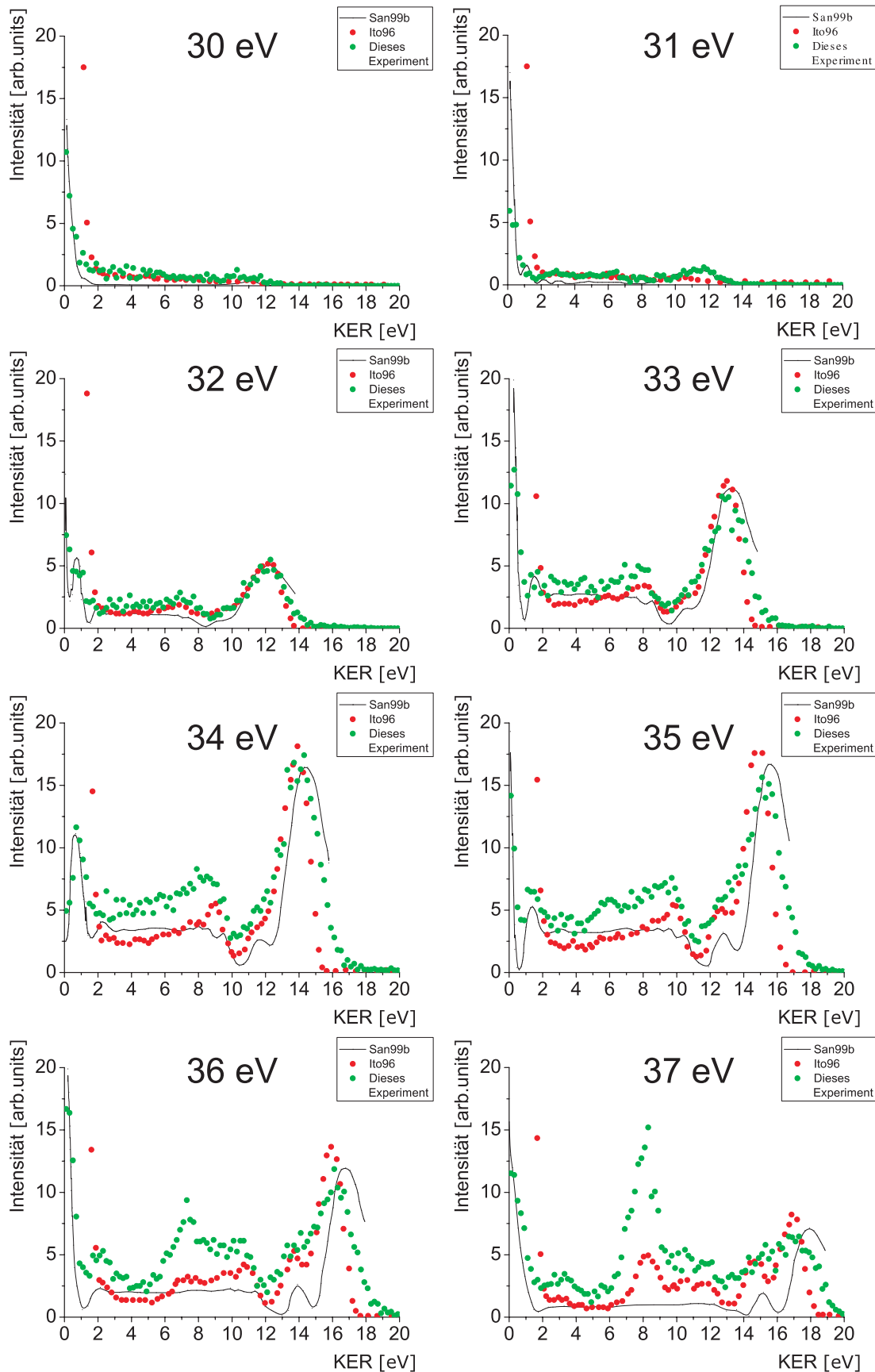


**Abbildung A.13:** Winkelverteilungen des  $H_2$  (von oben nach unten: 34, 35 und 36 eV) des Elektrons zur Molekülachse für den Bereich des  $2p\sigma_u$ -Zustands (links) und die Region, welche einer Anregung auf das Q2-Band entspricht (rechts). Das Spektrum ganz oben rechts zeigt die gewählten sechs Bereiche. Der Polarisationsvektor steht in diesen Bildern senkrecht zur Molekülachse (um eine ausreichende Statistik zu erhalten wurde eine Toleranz von  $30^\circ$  um die senkrechte Achse eingeräumt, außerdem wurde über eine Photonenenergie von  $\pm 0,5$  eV gemittelt.)



**Abbildung A.14:** Intensitäten von Peak C (Die obere Skizze zeigt den ausgewählten Bereich) über die Photonenenergie im Vergleich mit der Theorie aus [San99b] (senkrechte Ausrichtung der Polarisation zur Molekülachse mit 30° Toleranzwinkel. Die Intensität wurde auf die Maxima normiert.).

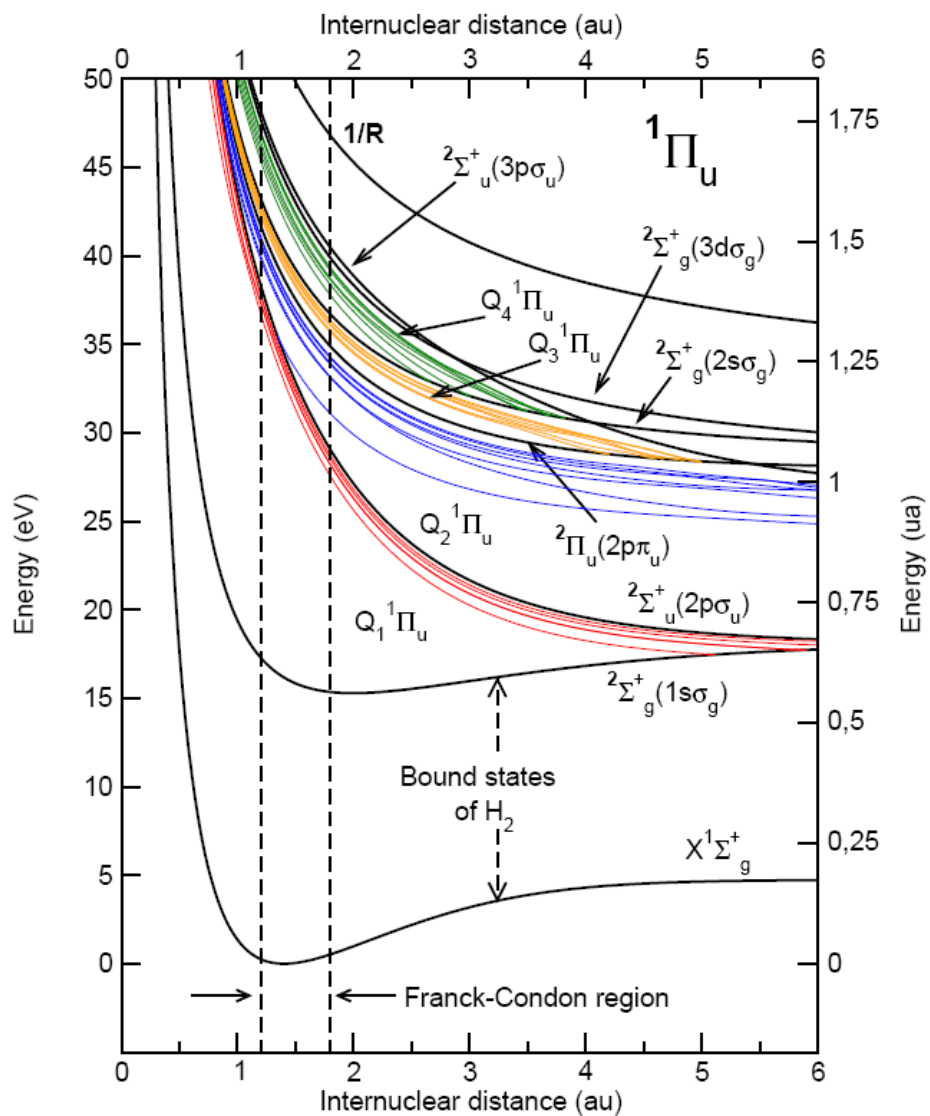




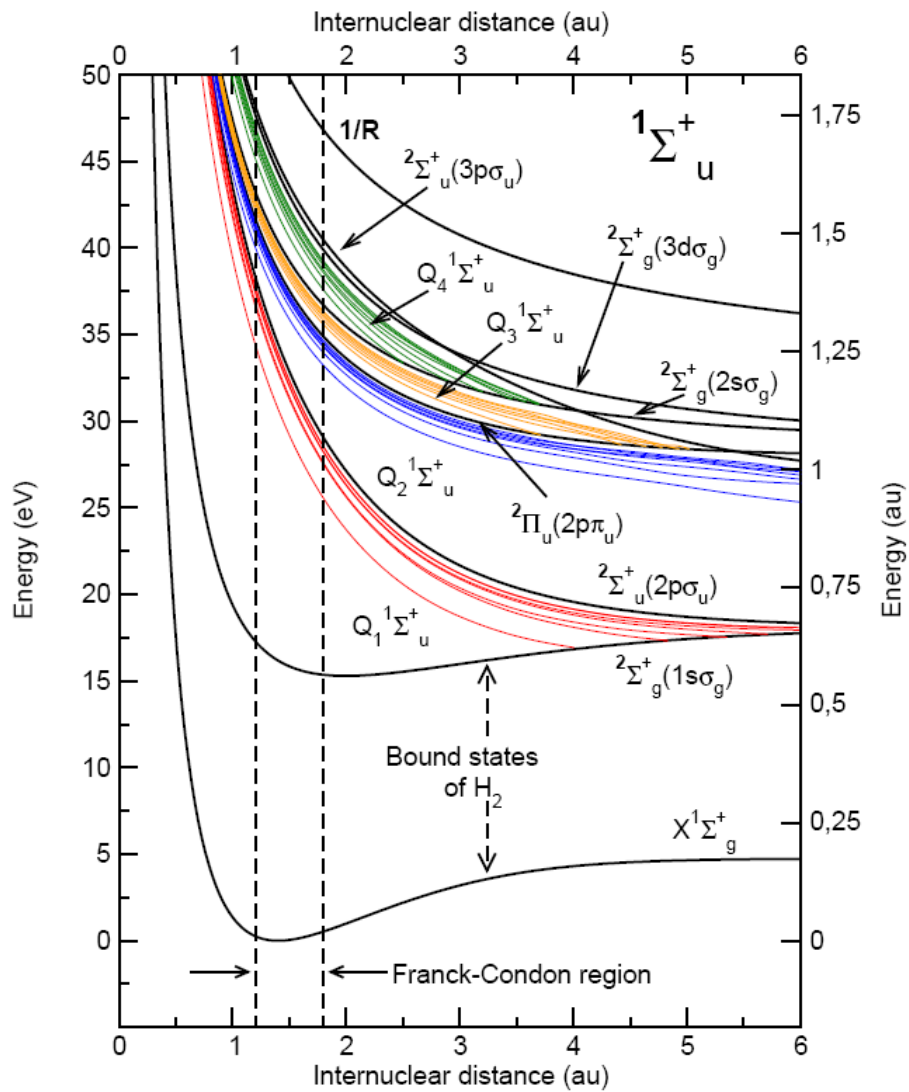
**Abbildung A.15:** Vergleich der  $H_2$ -Messdaten aus diesem Experiment (grün) mit der Theorie aus [San99b] (schwarze Linie) und den experimentellen Daten aus [Ito96] (rot). Die Polarisation steht hier  $90^\circ$  zur Molekülachse (mit  $30^\circ$  Toleranz zur Senkrechten). Zur Gegenüberstellung wurden die Intensitäten von dieser Messung auf den Peak von A normiert. Für eine ausreichende Statistik musste hier wieder  $\pm 0,5$  eV um den angegebenen Wert integriert werden. Durch dieses Einmischen von höheren Photonenenergien werden die Peaks übermäßig verstärkt dargestellt.



## B. Potentialkurven



**Abbildung B.1:** Potentialkurven des  $H_2$  und  $H_2^+$  für  $\Pi$ -Bedingung (Polarisation  $90^\circ$  zur Molekülachse). Die doppelt angeregten Zustände sind hier wieder farbig dargestellt (von F. Martín) aus [Fou].



**Abbildung B.2:** Potentialkurven des  $H_2$  und  $H_2^+$  für  $\Sigma$ -Bedingung (Polarisation  $0^\circ$  zur Molekülachse). Die doppelt angeregten Zustände sind hier wieder farbig dargestellt (von F. Martín) aus [Fou].

# C. Einheiten und Konstanten

## C.1 Energien des Wasserstoff-Moleküls

	$H_2$	$D_2$
Dissoziationsenergie	4,52 eV	
Photoionisations-Schwelle zu $H_2^+/D_2^+$	15,43 eV	15,47 eV
Einfach-Ionisationsschwelle ( $H_0 + p/D_0 + d$ )	18,083 eV	18,162 eV
Doppel-Ionisationsschwelle ( $p + p/d + d$ )	50,6 eV	
maximaler KER (äußerer Rand der Franck-Condon Region)	22,6 eV	

## C.2 Physikalische Konstanten

Atomare Masseneinheit	$u = \frac{1}{12}m(^{12}\text{C})$	$(1,660542 \pm 10) \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
Boltzmann-Konstante	$k$	$(1,6021773 \pm 5) \cdot 10^{-19} \text{ J K}^{-1}$
Dielektrizitätskonstante	$\epsilon_0$	$8,8542 \cdot 10^{-12} \text{ A s V}^{-1} \text{ m}^{-1}$
Elementarladung	$e$	$(1,6021773 \pm 5) \cdot 10^{-19} \text{ C}$
Plancksches Wirkungsquantum	$h$	$(6,626076 \pm 4) \cdot 10^{-34} \text{ J s}$
	$\hbar = h/(2\pi)$	$(1,05473 \pm 1) \cdot 10^{-34} \text{ J s}$

## C.3 Umrechnung atomarer Einheiten

Größe	atomare Einheit	Si Einheit
Länge	$1 \text{ a.u.} = 0,529177 \cdot 10^{-10} \text{ m}$	$1 \text{ m} = 1,8897 \cdot 10^{10} \text{ a.u.}$
Zeit	$1 \text{ a.u.} = 2,4189 \cdot 10^{-17} \text{ s}$	$1 \text{ s} = 4,1341 \cdot 10^{16} \text{ a.u.}$
Geschwindigkeit	$1 \text{ a.u.} = 2,1877 \cdot 10^6 \frac{\text{m}}{\text{s}}$	$1 \frac{\text{m}}{\text{s}} = 4,5706 \cdot 10^{-7} \text{ a.u.}$
Masse	$1 \text{ a.u.} = 9,1091 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$	$1 \text{ kg} = 1,0978 \cdot 10^{30} \text{ a.u.}$
Kraft	$1 \text{ a.u.} = 8,2388 \cdot 10^{-8} \text{ N}$	$1 \text{ N} = 1,2138 \cdot 10^7 \text{ a.u.}$
Energie	$1 \text{ a.u.} = 4,360 \cdot 10^{-18} \text{ J}$	$1 \text{ J} = 2,294 \cdot 10^{17} \text{ a.u.}$
Ladung	$1 \text{ a.u.} = 1,60219 \cdot 10^{-19} \text{ As}$	$1 \text{ As} = 6,1656 \cdot 10^{18} \text{ a.u.}$
Spannung	$1 \text{ a.u.} = 27,212 \text{ V}$	$1 \text{ V} = 0,0367 \text{ a.u.}$
Impuls	$1 \text{ a.u.} = 1,992798 \cdot 10^{-24} \frac{\text{kg m}}{\text{s}}$	$1 \frac{\text{kg m}}{\text{s}} = 5,0181 \cdot 10^{23} \text{ a.u.}$
Drehimpuls	$1 \text{ a.u.} = 1,054585 \cdot 10^{-34} \frac{\text{kg m}^2}{\text{s}}$	$1 \frac{\text{kg m}^2}{\text{s}} = 9,4824 \cdot 10^{33} \text{ a.u.}$

## C.4 Massen atomarer Teilchen

Teilchen	Masse in Kg	Masse in a.u.	Energieäquivalent in MeV
Elektron	$9,10938188 \cdot 10^{-31}$	1	0,510998902
Proton	$1,67262158 \cdot 10^{-31}$	1836,152668	938,271998
Neutron	$1,67492716 \cdot 10^{-31}$	1838,683655	939,565329
Deuteron	$3,34358309 \cdot 10^{-31}$	3670,482955	1875,612762
$\alpha$ -Teilchen	$6,64465598 \cdot 10^{-31}$	7294,299508	3727,37904



# Literatur

- [Ach] Matthias Achler, Untersuchung von Symmetrieeffekten in der Photodoppelionisation von Helium mit zirkular polarisiertem Licht, Frankfurt, 1999
- [ALS] Advanced Light Source des Lawrence Berkeley National Laboratory  
<http://www-als.lbl.gov/>
- [Aoto04] T. Aoto, Y. Hikosaka, R.I. Hall, K. Ito, J. Fernández, F. Martín, Dissociative photoionization of H<sub>2</sub> at high photon energies: uncovering new series of doubly excited states, Chemical Physics Letters 389 (2004) 145-149
- [boe92] U. Boesl, R. Weinkauff und E.W. Schlag, Int. J. Mass. Spectrom. Ion Processes, 112, (1992), S. 121-166
- [Chandra] Chandra X-Ray Observatory  
<http://chandra.harvard.edu/>
- [Chu93] Y. M. Chung, E. M. Lee, T. Masuoka, and James A. R. Samson, Dissociative photoionization of H<sub>2</sub> from 18 to 124 eV, J.Chem. Phys. Vol. 99, No 2 (1993)
- [Deh78] J. L. Dehmer and D. Dill, Photoion angular distributions in dissociative photoionization of H<sub>2</sub> at 304 Å, Phys. Rev. A 18, 164 (1978).
- [Fer01] A. Lewis Ford, Kate K. Docken, A. Dalgarno, The photoionization and dissociative photoionization of H<sub>2</sub>, HD, and D<sub>2</sub>, The Astrophysical Journal 195:819-824 (1975)
- [For74] J. Fernandez and F. Martín, Autoionizing  $1\Sigma_u^+$  and  $1\Pi_u^+$  states of H<sub>2</sub> above the third and fourth ionization thresholds, J. Phys. B 34, 4141 (2001)
- [Fou] Lutz Foucar, Ionisation und Anregung von Wasserstoff- und Deuteriummolekülen mit Synchrotronstrahlung, 2003, Diplomarbeit, Johann Wolfgang Goethe-Universität in Frankfurt am Main
- [Gar75] J. L. Gardner and J. A. R. Samson, Proton kinetic-energy distributions from dissociative photoionization of hydrogen, Phys. Rev. A 12, 1404 (1975).

- [Gol97] Observation of Site-Specific Electron Emission in the Decay of Superexcited  $O_2$ , A. V. Golovin, F. Heiser, C. J. K. Quayle, P. Morin, M. Simon, O. Gessner, P.-M. Guyon, and U. Becker, Phys. Rev. Lett. 79, 4554-4557 (1997)
- [Haken] H. Haken, H.C. Wolf, Atom- und Quantenphysik - Eine Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen, 5. Auflage, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 1993
- [Herz] Gerhard Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure: Spectra of Diatomic Molecules 1, Krieger Pub Co, (1989)
- [Ito88] K. Ito, P. Lablanquie, P. M. Guyon, and I. Nenner, Dissociative photoionisation of  $H_2$  at 27-40 eV, Chem. Phys. Lett. 151, 121 (1988).
- [Ito96] K. Ito, R. I. Hall and M. Ukai, Dissociative photoionization of  $H_2$  and  $D_2$  in the energy region of 25-45 eV, J. Chem. Phys. 104, 8449 (1996)
- [Ito00] K. Ito, J. Adachi, R. I. Hall, S. Motoki, E. Shigemasa, K. Soejima and A. Yaishita, Photoelectron angular distributions from dissociative photoionization channels of fixed-in-space molecular hydrogen, J. Phys B 33, 527 (2000)
- [Jah] Till Jahnke, Interatomic Coulombic Decay - Experimentelle Untersuchung eines neuartigen, interatomaren Abregungsmechanismus, Dissertation, Johann Wolfgang Goethe-Universität in Frankfurt am Main, 2005
- [Kie67] L. J. Kieffer and G. H. Dunn, Dissociative Ionization of  $H_2$  and  $D_2$ , Physical Review Letters 158, 1 (1967)
- [Krei] Katharina Kreidi, Photodoppelionisation von  $H_2$  - eine Analogie zum Doppelspalt, Diplomarbeit, Johann Wolfgang Goethe-Universität in Frankfurt am Main, 2005
- [Laf03] Molecular frame photoelectron angular distributions in dissociative photoionization of  $H_2$  in the region of the  $Q_1$  and  $Q_2$  doubly excited states, A. Lafosse, M. Lebech, J. C. Brenot, P. M. Guyon, L. Spielberger, O. Jagutzki, J.C. Houver and D. Doweck, J. Phys. B 36 4683-4702,(2003)
- [Lat96] The photodissociative ionization of hydrogen and deuterium in the VUV via  $\Pi$  states, C. J. Latimer, J. Geddes, M. A. McDonald, N. Kouchi, and K. F. Dunn, J. Phys. B 29, 6113, (1996)
- [Mil88] D.R. Miller, Free Jet Sources in Atomic and Molecular Beam Methods, Editor: G. Scoles, Oxford University Press, Oxford/ New-York, (1988), S. 14 ff.
- [Nolting] Wolfgang Nolting, Grundkurs Theoretische Physik 5/1 - Quantenmechanik Grundlagen, 6. Auflage, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 2004

- [PAW] Physics Analysis Workstation - PAW  
<http://paw.web.cern.ch/paw/>
- [Quan] Quantenwelt  
<http://www.Quantenwelt.de/>
- [Tipler] Paul A. Tipler, Physik für Wissenschaftler und Ingenieure, 2. deutsche Auflage, Spektrum akademischer Verlag, Heidelberg 2003
- [San97] I. Sánchez, F. Martín, The doubly excited states of the H<sub>2</sub> molecule, J. Chem. Phys 106, 7720 (1997)
- [San98] I. Sánchez and F. Martin ,Resonant dissociative photoionization of H<sub>2</sub> and D<sub>2</sub>, Physical Review A 57, 1006 (1998)
- [San99a] I. Sánchez and F. Martin ,Multichannel Dissociation in Resonant Photoionization of H<sub>2</sub>, Physical Review 82, 3775 (1999)
- [San99b] I. Sánchez and F. Martin ,Dissociative photoionization of H<sub>2</sub> and D<sub>2</sub> by (30-37)-eV photons via <sup>1</sup>Π<sub>u</sub> states, Physical Review A 60, 2200 (1999)
- [San99c] I. Sánchez and F. Martín, Doubly excited autoionizing states of H<sub>2</sub> above the second ionization threshold: the Q<sub>2</sub> resonance series, J. Chem. Phys. 110, 6702 (1999)
- [Str79] S. Strathee and R. Browning Dissociative photoionisation of H<sub>2</sub>: proton kinetic energy spectra, J. Phys. B 12, 1789 (1979)
- [Web] Thorsten Weber, Dissertation, Untersuchung der verschränkten Bewegung freier Elektronenpaare emittiert aus Ein- und Zweizentren Coulomb-Potentialen in Photoabsorptionsprozessen, Dissertation, Johann Wolfgang Goethe-Universität in Frankfurt am Main, 2003



# Besonders bedanken möchte ich mich bei...

- *Prof. Dr. Reinhard Dörner und Prof. Dr. Horst Schmidt-Böcking* für die Aufnahme in diese Arbeitsgruppe und die Ermöglichung eines unvergesslichen Aufenthalts in Berkeley.
- *Thorsten Weber* für die umfassende Betreuung vor Ort sowie die geduldige Anleitung bei der COLTRIMS-Auswertung.
- *Till Jahnke* für die Einführung in die Welt der Programmierung sowie die Rundum-Fürsorge und Korrektur dieser Arbeit.
- allen, die am Experiment, insbesondere bei der Strahlzeit tatkräftig mitgeholfen haben. Also *Katharina Kreidi*, besonders für die Hilfe beim Totalausfall des Monochromators um 3 Uhr morgens. Sowie *Mike Prior*, *Ottmar Jagutzki*, *Lothar Schmidt*, *Allen Landers*, *Ali Belkacem* und *Timor Osipov*.
- allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe, die mich direkt oder indirekt bei dieser Arbeit unterstützt haben. Also bei *Lutz Foucar* für die Klärung zahlreicher physikalischer Probleme und *Achim Czasch* für die Erstellung und freundliche Bereitstellung der Fortran-Routine. Außerdem *Klaus Ullmann-Pfleger* für die schnelle Hilfe bei Computerproblemen jeglicher Art, insbesondere die Rettung meines abgestürzten Laptops.
- Meinem treuen Zimmergenossen *Ralf Nörenberg* für die unzähligen gemeinsamen Stunden in Raum Nr. 01.312
- *Sven Schöbler* für das Aufspüren zahlreicher Tippfehler in dieser Arbeit und für viele gemeinsam verbrachte Abende in Frankfurts Nachtleben.
- *Robert Wallauer* für die Begleitung beim Skifahren und bei den Vorträgen in Riezlern.

- *Manuel Käsz, Jasmin Titze, Nadine Neumann, Stefan Voss, Matthias Odenweller, Birte Ulrich, Nikos Petridis und Rui Alexandre Costa Fraga* für physikalische Hilfen, aber vor allem für die zerstreuenen Stunden abseits der Physik.
- *Sascha Vogel* für die zahlreichen anregenden Gespräche in der Kaffee-Pause (von der Erlangung der Weltherrschaft bis hin zur Wiederlegung des physikalischen Standardmodells).
- Meinen langjährigen Freunden *Micha, Jörg, Fabian, Andy, Anna, Matthias, Fatma, Jan und Hans* für die gemeinsam durchlebte Jugend im Bremthaler Jugendraum Mega Culpa.
- Meiner Familie, das heißt, *meiner Schwester Anke nebst Gemahl Kai sowie Kindern Arthur und Karl* und natürlich *meinen Eltern*, die mir das Studium ermöglicht haben und mich jederzeit und einfach in Allem unterstützt haben.